

SÉRIE A, N° 285.

N° D'ORDRE

938.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. A. COLLET.

1^{re} THÈSE. — ACTION DES CHLORURES D'ACIDES HALOGÉNÉS SUR LES
HYDROCARBURES AROMATIQUES EN PRÉSENCE DU
CHLORURE D'ALUMINIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 janvier 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

LIPPMANN, }
DITTE, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. A. COLLET.

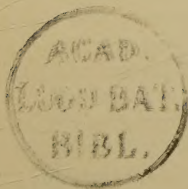
1^{re} THÈSE. — ACTION DES CHLORURES D'ACIDES HALOGÉNÉS SUR LES
HYDROCARBURES AROMATIQUES EN PRÉSENCE DU
CHLORURE D'ALUMINIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 janvier 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

LIPPMANN, } *Examineurs.*
DITTE, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeur honoraire..	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie. Physiol. comparée.
	TROOST	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre supér.
Professeurs.....	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS	Géologie.
	GIARD	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN	Zoologie, Anatomie. Physiol. comparée.
Professeurs adjoints..	PELLAT.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR FRIEDEL,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage de respectueuse reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

ACTION

DES

CHLORURES D'ACIDES HALOGÉNÉS

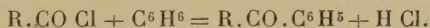
SUR LES

HYDROCARBURES AROMATIQUES

EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

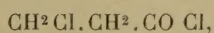
Depuis la découverte de la méthode générale de synthèse au chlorure d'aluminium, par MM. Friedel et Crafts, de nombreuses applications en ont été faites à la préparation des cétones mixtes ou aromatiques.

Les chlorures d'acides réagissent en effet sur les hydrocarbures aromatiques en présence de ce réactif; il se produit une cétone et le chlore du groupement fonctionnel (CO Cl) s'élimine à l'état d'acide chlorhydrique



Les chlorures d'acides halogénés, renfermant un ou plusieurs atomes d'halogène substitués dans une chaîne grasse, peuvent donner naissance soit à une cétone halogénée, soit à une cétone complexe, suivant que l'halogène substitué dans la chaîne grasse sera remplacé ou non par un radical aromatique.

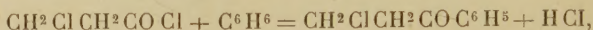
Ainsi, par exemple, le chlorure de β -chloropropionyle



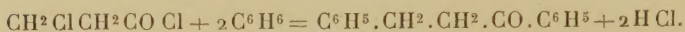
réagissant sur le benzène en présence du chlorure d'al-

C.

minium peut donner théoriquement, soit une éthylphénylcétone monochlorée

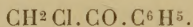


soit une diphenylpropanone



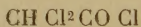
Seuls les chlorures d'acétyle chlorés paraissent avoir été étudiés à ce point de vue.

Dans leur premier Mémoire sur la méthode au chlorure d'aluminium (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. I, p. 507; 1884), MM. Friedel et Crafts décrivent la réaction du chlorure de monochloracétyle CH^2ClCOCl sur le benzène en présence de ce réactif; ils obtinrent uniquement la méthylphénylcétone monochlorée



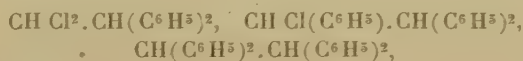
Cette dernière, chauffée au bain d'huile avec du benzène et du chlorure d'aluminium se retrouve inaltérée. L'atome de chlore substitué dans le méthyle n'est donc pas enlevé dans ces conditions; il ne se produit pas de diphenyléthanone $\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}^6\text{H}^5$, comme on aurait pu s'y attendre.

Quelques années plus tard, M. Gautier, à l'occasion d'une étude sur les dérivés chlorés de la méthylphénylcétone, fit réagir les chlorures de dichloracétyle



et de trichloracétyle $\text{CCl}^3\cdot\text{COCl}$ sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. Il obtint les dérivés dichloré et trichloré de la méthylphénylcétone (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XIV, p. 388 et 398; 1888). M. Gautier ajoute: « Dans la préparation de ces deux composés, je n'ai pas observé la formation de produit dans lequel tout ou partie du chlore fût remplacé par du phényle » (*Comptes rendus*, t. CIII, p. 812).

Cependant, en modifiant les conditions de l'expérience, M. Delacre a réussi à obtenir la substitution du phényle à l'halogène du groupement (C Cl^3) dans le chlorure de trichloracétyle (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XIII, p. 859; 1895). Ce dernier, mêlé à dix parties de benzène, est additionné de trois fois son poids de Al^2Cl^6 ; on chauffe pendant deux heures au bain-marie. Le produit de la réaction est une substance cristallisée en aiguilles blanches fusibles à 135° ; l'analyse établit que ce corps est la triphényléthanone $\text{CH}(\text{C}^6\text{H}^5)^2\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^5$ et non la tétraphényléthanone $\text{C}(\text{C}^6\text{H}^5)^3\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^5$. Sous l'influence du chlorure d'aluminium, on observe donc la substitution du phényle à deux atomes de chlore du chaînon C Cl^3 , et une réduction partielle, le troisième atome d'halogène étant remplacé par de l'hydrogène. Ce fait d'ailleurs n'est pas isolé, il se reproduit avec tous les composés dans lesquels le carbone se trouve en relation avec quatre radicaux d'un caractère négatif. C'est ainsi que lorsqu'on cherche à introduire des groupes phényles dans le tétrachlorure de carbone C Cl^4 le produit ultime est $\text{C Cl}(\text{C}^6\text{H}^5)^3$. M. Combes a obtenu de la même façon avec le chloral, les composés



mais pas de chaînon triphénylé.

En résumé, l'application de la méthode au chlorure d'aluminium aux chlorures d'acétyle monochloré, dichloré, trichloré, permet d'obtenir les méthylphénylcétones chlorées correspondantes. Avec le chlorure de trichloracétyle, en augmentant les proportions de benzène et de chlorure d'aluminium ainsi que la durée de la réaction, il a été possible d'obtenir la substitution au moins partielle du phényle au chlore dans le chaînon C Cl^3 .

Je me suis proposé d'étudier la réaction, en présence

du chlorure d'aluminium, des chlorures d'acides halogénés homologues de l'acide acétique, sur divers hydrocarbures aromatiques. Au cours de cette étude, j'ai obtenu un certain nombre de cétones chlorées ou bromées non encore décrites.

Les cétones halogénées se prêtent à de nombreuses réactions et permettent d'obtenir des corps appartenant aux séries les plus diverses.

On peut, en effet, substituer facilement à l'halogène un groupement quelconque; il en résulte des composés mixtes, renfermant une fonction nouvelle à côté de la fonction cétone.

Parfois l'introduction du groupement substituant détermine une condensation, ce qui conduit à la synthèse de noyaux de différentes natures.

Je rappellerai quelques-unes de ces diverses réactions.

L'action des sels d'argent ou des sels alcalins (acétates, benzoates, etc.) permet d'obtenir des éthers cétoniques; ces derniers donnent par saponification des alcools-cétones. La fixation des éléments de l'acide cyanhydrique sur ces composés conduit à la synthèse d'acides alcools. C'est ainsi que le benzoylcarbinol $C^6H^5COCH_2OH$ fournit le

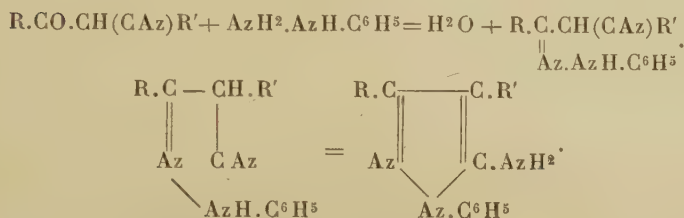
nitrile de l'acide atroglycérique $C^6H^5C(OH)\begin{matrix} \nearrow CH_2OH \\ \searrow CO^2H \end{matrix}$.

(Plöchl et Blümlein.)

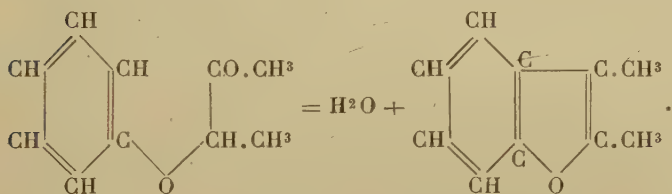
Avec le cyanure de potassium, on obtient des nitriles cétoniques ou leurs polymères (nitriles cétoniques dimoléculaires). En particulier les cétones α -halogénées fournissent des nitriles β -cétoniques, dans lesquels l'hydrogène des chaînons ($CO.CH_2.CAz$) ou ($CO.CH.CAz$) est remplaçable par un métal alcalin ou par l'argent.

Rappelons ici que l'action de la phénylhydrazine sur les nitriles β -cétoniques secondaires permet d'obtenir des amidopyrazols (M. Bouveault).

Ce résultat s'explique en admettant qu'il se forme d'abord une hydrazide, puis que cette dernière éprouve une transposition moléculaire.



L'action des phénates alcalins introduit dans la molécule un groupement (OC^0H^5) ou ses homologues. Les composés phénoliques ainsi obtenus sont susceptibles de perdre les éléments d'une molécule d'eau en se transformant en une coumarone (phénolfurfurané) disubstituée.

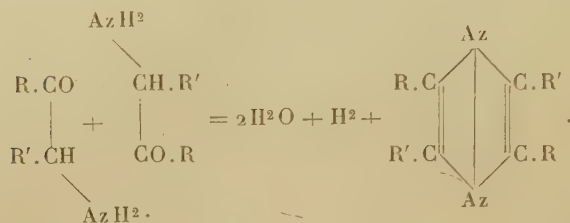


« Cette réaction peut se faire avec tous les composés phénoliques ou avec les thiophénols, permettant ainsi de réaliser la synthèse de tous les dérivés du furfuran ou du thiophène de la série du naphthalène, de l'anthracène, etc. » (D. Vladesco, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. VI, p. 818; 1891).

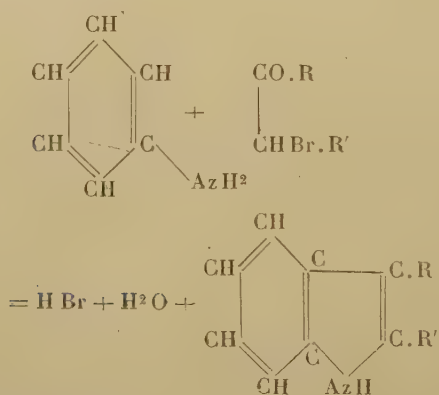
Sous l'influence de l'ammoniaque alcoolique, les cétones halogénées de formule générale $R.CO.CHBr.R'$ sont transformées en *p*-diazines.

Ces dernières résultent de la condensation des amino-

cétones ($R.CO-CH.AzH^2R'$) qui ont pris naissance tout d'abord



L'action des amines aromatiques est bien différente suivant les conditions de l'expérience. A la température ordinaire, il se produit des bases oxygénées des anilides. A l'ébullition, on obtient des composés appartenant à la série de l'indol. Leur formation est représentée par le schéma suivant



J'ai appliqué quelques-unes de ces réactions aux cétones chlorées ou bromées que j'ai obtenues. Je me suis adressé aux chlorures d'acides chlorés ou bromés suivant les difficultés plus ou moins considérables que présentait leur préparation. Je décrirai successivement l'action sur les hydrocarbures aromatiques, en présence

du chlorure d'aluminium, des chlorures d'acides halogénés suivants :

- 1° Chlorures de chloracétyle et de bromacétyle;
- 2° Chlorure d' α -bromopropionyle;
- 3° Chlorure d' α -bromobutyryle;
- 4° Chlorure d' α -bromisobutyryle;
- 5° Chlorures d'acides polyhalogénés.

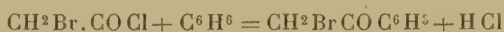
I.

CHLORURES DE CHLORACÉTYLE ET DE BROMACÉTYLE.

Nous étudierons l'action de ces chlorures d'acides sur le benzène, le toluène, le *p*-xylène, le mésitylène, le bi-phényle.

Benzène.

Un mélange de 50^{gr} de chlorure de bromacétyle et de 300^{gr} de benzène séché sur le sodium est additionné peu à peu de 75^{gr} à 80^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé. Ce dernier est ajouté par petites portions, en attendant chaque fois que la fraction précédente ait complètement réagi. La réaction se produit à la température ordinaire; vers la fin seulement on chauffe au bain-marie. Il se dégage 12^{gr} environ d'hydracide; l'équation



exige le départ de 11^{gr}, 5 d'acide chlorhydrique.

Le produit de la réaction est versé avec précaution dans un excès d'eau froide acidulée par l'acide chlorhydrique. La couche benzénique surnageante est décantée, lavée à l'eau pure, séchée sur le chlorure de calcium fondu, distillée au bain-marie afin d'éliminer l'excès de benzène. Le résidu, distillé sous pression réduite, donne d'abord une faible quantité d'une huile jaunâtre; puis un produit qui cristallise entièrement dans le récipient. La

masse cristalline est essorée puis dissoute dans l'alcool bouillant. Par refroidissement, il se dépose des cristaux incolores, fusibles à 50°, possédant la composition et les caractères de la méthylphénylcétone monobromée obtenue par bromuration directe de la méthylphénylcétone en solution acétique.

Le dosage du brome dans ce produit a donné :

Matière.....	0,3855
Ag Br.	0,363

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^2\text{BrCO.C}^6\text{H}^5$.
Br pour 100. . .	40,02	40,20

L'expérience précédente a été variée de diverses manières; la réaction a été effectuée à chaud, au bain-marie; sa durée a été prolongée pendant deux ou trois heures; on a employé des poids de chlorure d'aluminium égaux à deux fois et demie ou trois fois le poids de chlorure d'acide, le résultat a toujours été le même. Dans tous les cas, le produit de la réaction était constitué par la méthylphénylcétone monobromée. Il n'a pas été possible d'obtenir de diphényléthanone.

Le chlorure de chloracétyle donne lieu à une réaction analogue, étudiée d'ailleurs en 1884 par MM. Friedel et Crafts.

On ajoute par petites portions 70^{gr} à 75^{gr} de chlorure d'aluminium pulvérisé à un mélange de 50^{gr} de chlorure de chloracétyle et de 200^{gr} de benzène. Le dégagement d'acide chlorhydrique a lieu à la température ordinaire. Le poids d'hydracide recueilli correspond à l'élimination d'un seul atome de chlore. On décompose ensuite par l'eau; la couche benzénique est décantée, séchée, dis-

tillée au bain-marie afin de séparer le benzène en excès. Le résidu est ensuite distillé à feu nu. On recueille entre 240° - 244° , 45^{sr} environ de méthylphénylcétone monochlorée, en cristaux incolores, fusibles à 57° - 58° après deux cristallisations dans l'alcool bouillant.

Cette réaction, répétée à chaud, à la température d'ébullition du benzène, ou même sous une pression de plusieurs centimètres de mercure, a donné le même résultat.

La méthylphénylcétone monochlorée, chauffée pendant trois heures environ, au bain-marie bouillant, en matras scellé, avec du benzène et du chlorure d'aluminium, s'est retrouvée à peu près inaltérée. En chauffant le mélange précédent en tubes scellés, vers 130° , pendant deux heures, on a obtenu un liquide visqueux, fortement coloré, d'où il n'a pas été possible de retirer de produits définis.

Si l'on remplace le benzène par un hydrocarbure à point d'ébullition plus élevé, l'action est plus régulière, on obtient une cétone dérivée de la méthylphénylcétone monochlorée, par substitution d'un radical aromatique à l'halogène.

On chauffe à reflux, au bain de glycérine, un mélange de 20^{sr} de méthylphénylcétone monochlorée, de 150^{sr} de toluène et de 20^{sr} de chlorure d'aluminium pulvérisé. Le dégagement d'hydracide se produit à la température d'ébullition du mélange qui noircit rapidement. On décompose ensuite par l'eau; la couche de toluène est décantée, filtrée, séchée, puis soumise à la distillation. Le toluène en excès passe tout d'abord, le thermomètre s'élève ensuite rapidement. On achève l'opération sous la pression de 15^{mm} à 20^{mm} . On recueille au delà de 200° une huile jaunâtre qui se solidifie complètement. Cette substance ne renferme plus de chlore; on la purifie par deux cristallisations dans l'alcool bouillant.

Elle possède la composition d'une méthyldeoxybenzoïne



Combustion.

Matière.....	0,419
Eau.....	0,260
Acide carbonique.....	1,318

soit, en centièmes,

	Trouvé. ~	Calculé.
H.....	6,89	6,66
C.....	85,78	85,71

Cette cétone est en petites aiguilles incolores, solubles dans l'alcool surtout à chaud, fusibles vers 84°-85°.

Toluène.

Le chlorure de chloracétyle réagit sur le toluène dès la température ordinaire. On a employé 50^{gr} de chlorure d'acide, 200^{gr} de toluène, 65^{gr} à 70^{gr} de chlorure d'aluminium. La réaction est conduite comme précédemment. On décompose ensuite par l'eau, et la couche de toluène, décantée, lavée à l'eau pure, séchée, est soumise à la distillation. L'excès d'hydrocarbure passe en premier lieu, puis le thermomètre s'élève vers 260°-263°. On recueille alors une huile à peine colorée qui se solidifie bientôt complètement. Le gâteau cristallin est redissous dans l'alcool ou le benzène bouillants. Il se dépose par refroidissement des cristaux incolores, possédant la composition d'une méthyltolylcétone monochlorée



Dosage du chlore.

Matière.....	0,507
AgCl.....	0,135

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100.	21,19	21,06

Le rendement est de 30^{gr} environ.

La position du groupe chloracétyle a été déterminée en soumettant ce produit à l'oxydation. On chauffe au bain-marie la cétone chlorée avec la quantité théorique de permanganate de potassium en solution alcaline; on agite fréquemment. Lorsque la décoloration est obtenue, on filtre, on lave le dépôt d'oxyde de manganèse à l'eau bouillante. La liqueur alcaline est concentrée, puis additionnée d'acide chlorhydrique. Il se sépare un acide pulvérulent, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, sublimable au delà de 300° sans entrer en fusion. Ces caractères appartiennent à l'acide téréphtalique.

Une portion de ce produit a été transformée en sel ammoniacal, puis en sel d'argent; l'analyse de ce dernier a donné :

Matière.	0,220
Ag.	0,125

d'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4(CO^2Ag)^2$.
Ag pour 100.	56,80	56,84

Une autre portion traitée successivement par le perchlorure de phosphore et par l'alcool méthylique a donné un éther fusible à 138°-140°; c'est le point de fusion du téréphtalate de méthyle.

Le groupe chloracétyle s'est donc fixé en position para.

La méthylparatolylcétone monochlorée est en cristaux brillants, incolores, fusibles vers 55°, 5-56°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et le benzène.

Chauffée à reflux, au bain-marie, avec une solution al-

coolique d'acétate de potassium, elle perd tout son chlore à l'état de chlorure de potassium qui se dépose peu à peu. On le sépare en filtrant la liqueur alcoolique chaude. Il se dépose par refroidissement de longues aiguilles incolores fusibles à 83°-83°5, solubles dans l'alcool et auxquelles l'analyse assigne la composition d'un éther acétique du *p*-toluylcarbinol :



Combustion.

Matière.....	0,400
Acide carbonique.....	1,002
Eau.....	0,227

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
C.....	68,31	68,75
H.....	6,30	6,25

Un mélange d'une molécule de méthyl-*p*-tolylcétone monochlorée dissoute dans l'alcool et de deux molécules d'aniline pure, abandonné à lui-même, laisse déposer peu à peu des lamelles jaunâtres, fusibles à 118°-120° de méthyl-*p*-tolylcétone-anilide.



Le dosage de l'azote dans ce produit a donné les résultats suivants :

Dosage de l'azote.

Matière.....	0,408
Volume gazeux.....	22 ^{cc}
Hauteur barométrique.....	726 ^{mm}
Température.....	5°

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	6,29	6,22

La méthyl-*p*-tolylcétone monochlorée (10^{gr}) chauffée au bain de glycérine avec un excès de toluène (200^{gr}) et du chlorure d'aluminium anhydre (20^{gr}), donne lieu à un dégagement d'hydracide; on maintient le mélange à l'ébullition pendant une heure et demie environ. Le liquide fortement coloré est versé dans un excès d'eau froide. La couche surnageante de toluène est recueillie, séchée, distillée à feu nu. Après l'élimination de l'excès d'hydrocarbure on achève la distillation sous pression réduite; on obtient alors une substance cristalline non chlorée. On la purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant.

L'analyse lui assigne la composition d'une désoxytoluène (biméthophényléthanone) :



Combustion.

Matière.....	0,434
Acide carbonique	1,362
Eau.....	0,287

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
C.....	85,58	85,71
H.....	7,34	7,14

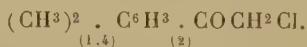
Cette substance est en aiguilles incolores, solubles dans l'alcool, fusibles vers 97°-98°. Elle peut aussi s'obtenir en faisant réagir le chlorure de chloracétyle sur le toluène bouillant.

On introduit 200^{gr} de toluène et 60^{gr} à 70^{gr} de chlorure d'aluminium dans un ballon relié à un reflux. On chauffe à l'ébullition et, à l'aide d'un tube à brome, on fait arriver peu à peu 30^{gr} de chlorure d'acide. On arrête l'opération lorsque le dégagement d'hydracide devient peu sensible. Le liquide noir est versé dans l'eau, on isole par

décantation la couche d'hydrocarbure, on la soumet à la distillation. L'excès de toluène passe en premier lieu; vers 260°, on recueille une certaine quantité de méthyl-*p*-tolylcétone monochlorée, puis la température s'élève au delà de 300°. Le produit qui distille alors se solidifie en partie par refroidissement; après plusieurs cristallisations dans l'alcool, il fond vers 97°; il possède tous les caractères de la cétone décrite précédemment. Toutefois le rendement est très faible: la plus grande partie de la matière paraît s'être altérée pendant la dernière phase de la distillation, en donnant une huile épaisse, jaune-brunâtre, incristallisable. On évite cette décomposition partielle en distillant sous pression réduite le liquide qui reste dans la cornue après l'élimination de l'excès de toluène.

Para-xylène.

On introduit dans un ballon bien sec 25^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé que l'on recouvre d'une couche de sulfure de carbone. On ajoute alors, à l'aide d'un tube à brome, un mélange de 25^{gr} de *p*-xylène et de 27^{gr} de chlorure de chloracétyle. La réaction est immédiate, l'acide chlorhydrique se dégage à la température ordinaire. On décompose ensuite par l'eau. Le sulfure de carbone est décanté, lavé, séché, distillé au bain-marie. Le résidu se solidifie par refroidissement. On le fait cristalliser deux fois dans l'alcool ou le benzène. Il possède la composition d'une méthyl-*p*-xylylcétone monochlorée



Dosage du chlore.

Matière.....	0,426
Ag Cl.....	0,346

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100.....	20,06	19,45

La méthyl-*p*-xylylcétone monochlorée est en cristaux fusibles à 31°-32°, restant facilement en surfusion, solubles dans l'alcool et le benzène. Oxydée par le permanganate de potassium en solution alcaline, elle donne un acide fusible vers 215°, possédant les caractères de l'acide trimellitique. Le sel d'argent de cet acide a donné, à l'analyse, les résultats suivants :

Matière.....	0,312
Ag.....	0,190

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3(CO^2Ag)^3$.
Ag pour 100.....	60,89	61,01

Mésitylène.

On fait arriver, peu à peu, à l'aide d'un tube à brome, un mélange de 24^{gr} de chlorure de chloracétyle et de 25^{gr} de mésitylène dans un ballon contenant 25^{gr} de chlorure d'aluminium et un excès de sulfure de carbone. On achève l'opération comme précédemment. Le sulfure de carbone, chassé par distillation au bain-marie, abandonne un résidu qui se prend complètement, par refroidissement, en une masse solide cristalline qu'on redissout dans l'alcool bouillant. On recueille 27^{gr} à 28^{gr} d'un produit auquel l'analyse assigne la composition d'une méthylmésitylcétone monochlorée



Dosage du chlore.

Matière.....	0,439
Ag Cl.....	0,320

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100.....	18,00	18,06

La méthylmésitylcétone monochlorée est en cristaux incolores, solubles dans l'alcool, fusibles à 68°, 5.

Biphényle.

On dissout 10^{gr} de biphényle dans un excès de sulfure de carbone, on ajoute 10^{gr} de chlorure d'aluminium, puis, en agitant fréquemment, on fait arriver peu à peu 8^{gr} de chlorure de chloracétyle. Le dégagement d'hydracide commence immédiatement. On achève la réaction en chauffant légèrement au bain-marie. Après la décomposition par l'eau, le sulfure de carbone est distillé au bain-marie. Le résidu est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant. Le dosage du chlore dans cette substance montre que c'est une méthylbiphénylcétone monochlorée



Dosage du chlore.

Matière.....	0,395
AgCl.....	0,248

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100.....	15,50	15,40

La méthylbiphénylcétone monochlorée est une poudre cristalline jaunâtre, soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble à froid, fusible vers 122°-123°.

Cette cétone chlorée a été oxydée par la quantité théorique de permanganate de potassium en solution alcaline, à la température du bain-marie. La liqueur alcaline concentrée, additionnée d'acide chlorhydrique, abandonne des flocons blancs facilement sublimables en longues ai-

guilles brillantes fusibles à 217°-218°. C'est le point de fusion de l'acide parabiphénylcarbonique. La solution ammoniacale de cet acide précipite en blanc le chlorure de baryum; l'analyse du sel d'argent a donné :

Matière.....	0,297
Ag.....	0,107

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3C^6H^1CO^2Ag$.
Ag pour 100	36,02	35,41

Le groupe chloracétyle s'est donc fixé en position para. M. Franz Kunckell (*Berichte*, t. XXX, p. 577 et 1713; 1897) a décrit récemment de son côté plusieurs cétones halogénées obtenues en faisant réagir les chlorures de chloracétyle ou de bromacétyle en présence d' Al^2Cl^6 sur divers hydrocarbures aromatiques.

ACTION DES CHLORURES DE CHLORACÉTYLE ET DE BROMACÉTYLE
SUR LE BENZÈNE MONOCHLORÉ OU MONOBROMÉ.

Si nous remplaçons, dans les expériences précédentes, les hydrocarbures aromatiques par leurs dérivés halogénés, nous obtiendrons des cétones halogénées renfermant plusieurs atomes d'halogène, semblables ou différents, et fixés, les uns sur le radical gras, les autres sur le noyau benzénique.

C'est ainsi que les chlorures de chloracétyle et de bromacétyle réagissent aisément sur le benzène monochloré ou monobromé pour donner des dérivés dichlorés, dibromés ou chlorobromés de la méthylphénylcétone.

Dans un ballon mis en relation avec un réfrigérant ascendant, on introduit un mélange à molécules égales de chlorure d'acide et d'hydrocarbure chloré ou bromé

dissous dans un excès de sulfure de carbone. On ajoute un poids de chlorure d'aluminium égal à celui du dérivé halogéné. La réaction commence dès la température ordinaire; on chauffe ensuite au bain-marie. Il se sépare peu à peu, au fond du ballon, une couche liquide fortement colorée en rouge brun; on l'isole par décantation, puis on la décompose avec précaution par l'eau froide. La cétone halogénée se sépare immédiatement à l'état solide; on la recueille sur un filtre; on la purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant.

Le sulfure de carbone, agité avec de l'eau, puis séché et distillé au bain-marie, abandonne une certaine quantité de cétone que l'on joint à la précédente.

Chlorométhyl-p-chlorophénylcétone



On a employé 30^{gr} de chlorure de chloracétyle, 30^{gr} de benzène monochloré et un poids égal de chlorure d'aluminium. Il s'est dégagé 10^{gr} environ d'hydracide (la théorie indique 9^{gr}, 3); on a recueilli 35^{gr} de produit recristallisé.

Ce dernier a donné à l'analyse :

Matière	0,235
Chlorure d'argent.....	0,359

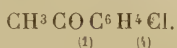
soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Cl.....	37,73	37,56

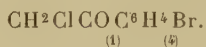
Cette méthylphénylcétone dichlorée est en fines aiguilles incolores, fusibles vers 101°-102°. Sa constitution a été déterminée en l'oxydant par le permanganate de potasse en solution alcaline. L'acide obtenu est une poudre blanche très peu soluble dans l'eau, colorant la

flamme en vert intense en présence de l'oxyde de cuivre; elle est facilement sublimable en lamelles brillantes, légères, fusibles vers 235°-236°. C'est le point de fusion de l'acide *p*-chlorobenzoïque. La cétone dichlorée précédente appartient donc à la série para.

M. Gautier (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XIV, p. 395; 1888) a préparé cette même substance en dirigeant un courant de chlore dans une dissolution sulfo-carbonique de méthylphénylcétone *p*-chloré



Chlorométhyl-p-bromophénylcétone



On a fait réagir 30^{gr} de chlorure de chloracétyle sur 42^{gr} de benzène monobromé en présence de 35^{gr} à 40^{gr} de chlorure d'aluminium. Le rendement est de 40^{gr} environ.

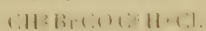
Le dosage du chlore et du brome dans le produit de la réaction a donné les résultats suivants :

Matière	0,321
Chlorure et bromure d'argent.....	0,460
Perte par calcination dans un cou- rant de chlore	0,061

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Cl.....	15,58	15,20
Br.....	34,10	34,26

La chlorométhyl-*p*-bromophénylcétone est en fines aiguilles incolores, brillantes, solubles dans l'alcool, surtout à chaud, fusibles à 116°-117°. Soumise à l'action oxydante du permanganate de potasse en solution alcaline, elle donne un acide bromé, très peu soluble dans l'eau, fusible à 251° après sublimation et possédant les caractères de l'acide *p*-bromobenzoïque.

Bromométhyl-p-chlorophénylcétone

Cette cétone chlorobromée a été obtenue avec 30^{gr} de chlorure de bromacétyle, 21^{gr} de benzène monochloré et environ 25^{gr} à 30^{gr} de chlorure d'aluminium. Le rendement est de 20 à 25^{gr}.

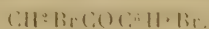
Le dosage du chlore et du brome dans cette substance conduit aux résultats suivants :

Matière	0,323
Chlorure et bromure d'argent....	0,463
Perte par calcination dans un cou-	
rant de chlore	0,0615

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Cl	15,52	15,20
Br	34,21	34,26

Elle se dépose de sa solution alcoolique chaude en aiguilles incolores, brillantes, transparentes, fusibles vers 96°-96°, 5. A 100°, une solution alcaline de permanganate de potasse la convertit en acide *p*-chlorobenzoïque fusible à 236° après sublimation.

Bromométhyl-p-bromophénylcétone

On a employé 30^{gr} de chlorure d'acide, 30^{gr} de benzène monobromé et un poids égal de chlorure d'aluminium. On a obtenu 25^{gr} de produit auquel l'analyse assigne la composition d'une méthylphénylcétone dibromée.

Matière	0,339
Bromure d'argent	0,458

d'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Br	57,42	57,55

Cette cétone dibromée se présente en fines aiguilles incolores, fusibles à 109° - $109^{\circ},5$, solubles dans l'alcool, surtout à chaud. Chauffée au bain-marie avec une solution alcaline de permanganate de potasse, elle est oxydée et donne de l'acide *p*-bromobenzoïque, fusible vers 251° .

II.

CHLORURE D' α -BROMOPROPIONYLE.

Le chlorure d' α -bromopropionyle employé dans ces expériences a été obtenu en chauffant, pendant deux ou trois heures au bain-marie, 100^{gr} d'acide propionique α -bromé (3 molécules) et 60^{gr} de trichlorure de phosphore (2 molécules). Le dégagement d'acide chlorhydrique commence bientôt, et il se sépare peu à peu des flocons blancs qui adhèrent fortement aux parois du ballon dans lequel on opère. On décante la couche liquide et on la soumet à la distillation fractionnée. Une dernière rectification donne 60^{gr} environ d'un liquide incolore, bouillant à 131° - 133° . Sa densité est $1,69$ à $+11^{\circ}$. Il est lentement décomposé par l'eau et réagit avec violence sur l'alcool.

Le dosage du chlore et du brome dans ce produit a donné les résultats suivants :

Matière	0,2395
Poids de AgCl et AgBr	0,3665
Perte par calcination dans un courant de Cl	0,062

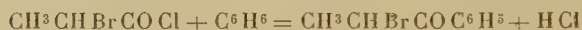
d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COCl}$.
Cl pour 100	51,9	50,7
Br pour 100	46,4	46,6

J'ai fait réagir ce chlorure d'acide en présence du chlorure d'aluminium sur le benzène, le toluène, le *p*-xylène, le biphenyle.

Benzène.

On ajoute peu à peu, par petites portions, 60^{gr} à 70^{gr} de chlorure d'aluminium pulvérisé à un mélange de 50^{gr} de chlorure de propionyle α -bromé et de 200^{gr} de benzène bien sec. Le dégagement d'hydracide commence à la température ordinaire; vers la fin seulement, on chauffe au bain-marie. On recueille 12^{gr} environ d'hydracide; l'équation



exige le départ de 11^{gr}, 2 d'acide chlorhydrique.

Le produit de la réaction est un liquide brun foncé; on le décompose par un excès d'eau froide acidulée par l'acide chlorhydrique. La couche de benzène qui surnage la solution aqueuse est décantée, filtrée et, après un lavage à l'eau pure, séchée sur le chlorure de calcium fondu et enfin distillée au bain-marie. Après la séparation du benzène en excès, le résidu est distillé sous pression réduite; on recueille à part la fraction 130°-145°; le ballon ne renferme plus alors qu'un peu d'un goudron noir épais. La portion recueillie donne, après deux rectifications, une huile incolore passant à 135°-137° sous 15^{mm}-20^{mm}. Le rendement est de 40^{gr}-45^{gr} de produit rectifié.

Ce liquide possède la composition d'une éthylphénylcétone monobromée.

Dosage du brome.

Matière	0,275
AgBr	0,245

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^4Br.CO.C^6H^5$.
Br pour 100	37,93	37,55

On doit éviter de le surchauffer ou de le soumettre à de trop nombreuses rectifications; à chaque opération, même sous pression réduite, il perd un peu de brome à l'état d'acide bromhydrique et le dosage de ce métal-loïde dans le liquide distillé donne des nombres trop faibles.

D'après son mode de production et l'ensemble de ses propriétés, on peut attribuer à cette cétone bromée la formule d'une 2-bromopropanone-1-phène ou α -brométhyl-phénylcétone



L'action du chlorure d' α -bromopropionyle sur le benzène porté à l'ébullition, même sous une pression de plusieurs centimètres de mercure, a donné le même produit; il n'a pas été possible d'obtenir la substitution du groupe phényle à l'atome de brome du chaînon (CH^3CHBr).

Éthylphénylcétone monobromée.

Préparée par la méthode précédente, cette cétone bromée se présente sous la forme d'une huile incolore ou très faiblement jaunâtre, très réfringente; sa saveur est brûlante, sa vapeur irrite très vivement les yeux et provoque le larmoïement. Elle est insoluble dans l'eau et miscible avec l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, etc. Sa densité est 1,439 à 0°. Elle distille vers 135°-137° sous la pression de 15^{mm}-20^{mm} et vers 160° sous 40^{mm}. Sous la pression ordinaire, elle passe à la distilla-

tion vers 245° - 250° en s'altérant; le produit distillé est brun; il se dégage de l'acide bromhydrique pendant toute la durée de l'opération. La vapeur d'eau l'entraîne facilement.

L'éthylphénylcétone monobromée a été oxydée au moyen du permanganate de potassium en solution alcaline (permanganate 20^{gr} , potasse caustique 20^{gr} , eau 1000^{gr}). On chauffe au bain-marie jusqu'à décoloration de la liqueur. On filtre, afin de séparer le dépôt d'oxyde de manganèse; ce dernier est ensuite lavé à l'eau chaude. Toutes les liqueurs réunies sont concentrées puis additionnées d'acide chlorhydrique. Le précipité blanc grisâtre qui se forme alors est redissous dans l'eau bouillante. Il se dépose par refroidissement des lamelles nacréées, fusibles à 121° ; c'est le point de fusion de l'acide benzoïque; l'analyse du sel d'argent confirme cette conclusion :

Matière.....	0,251
Ag.....	0,109

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\cdot\text{CO}^2\text{Ag}$.
Ag.....	47,18	47,16

J'ai essayé, sans succès, de faire réagir cette cétone bromée sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. On a maintenu à l'ébullition, à reflux, au bain-marie, pendant plus d'une heure, un mélange de 20^{gr} d'éthylphénylcétone monobromée, de 200^{gr} de benzène et de 50^{gr} de chlorure d'aluminium ajoutés par portions. Le dégagement d'hydracide est à peu près nul. Après le traitement du produit de la réaction par l'eau et l'élimi-

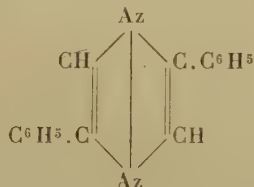
nation du benzène en excès, on retrouve, en distillant le résidu sous pression réduite, 14^{sr} à 15^{sr} de cétone bromée inaltérée. L'opération répétée sous la pression d'une colonne de 40^{cm} de mercure n'a pas donné de meilleurs résultats. En tubes scellés, après un chauffage de deux heures à 130°, on a obtenu un liquide noir, très épais, d'où l'on n'a pu retirer aucun produit défini. Avec le toluène, à l'ébullition, on observe un faible dégagement d'hydracide, mais il n'a pas été possible d'isoler de produit cristallisé.

J'ai étudié l'action de l' α -brométhylphénylcétone sur l'ammoniaque alcoolique, l'hydroxylamine, sur quelques amines aromatiques à froid et à l'ébullition, sur l'acétate de potassium, les phénates alcalins et le cyanuré de potassium.

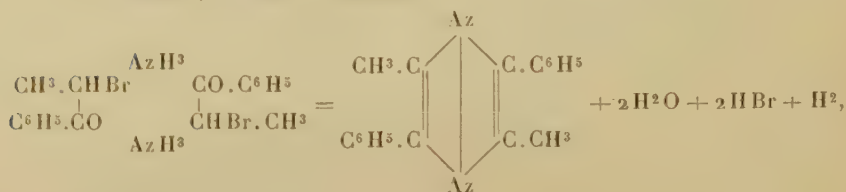
ACTION DE L'AMMONIAQUE ALCOOLIQUE.

L'action de l'ammoniaque alcoolique sur la méthylphénylcétone monochlorée ou monobromée donne naissance à une base de formule C^8H^8Az , isomère de l'indol; elle reçut le nom d'*iso-indol* (W. STAEDEL et RÜGHEIMER, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. IX, p. 563; 1876. STAEDEL et KLEINSCHMIDT, *Berichte*, t. XIII, p. 836; 1880). On fut conduit plus tard à doubler sa formule; enfin on établit son identité avec le produit de la réduction de l'isonitrosométhylphénylcétone (E. BRAUN et V. MEYER, *Berichte*, t. XXI, p. 1269; 1888).

Cette base constitue la diphenylparadiazine



On pouvait donc espérer obtenir la diméthyl-diphénylparadiazine, suivant le schéma



en faisant réagir l'ammoniaque alcoolique sur l' α -brométhylphénylcétone.

On ajoute 20^{gr} d'éthylphénylcétone monobromée à un excès d'ammoniaque alcoolique, 50^{gr} environ. On agite le mélange afin de le rendre bien homogène, puis on l'abandonne à lui-même, à la température du laboratoire. La liqueur se colore bientôt en jaune d'or et laisse déposer parfois dès le lendemain des cristaux de bromure d'ammonium. Si l'on vient à exposer cette liqueur dans un vase ouvert, il se sépare peu à peu des cristaux jaunâtres dont la quantité va en augmentant pendant plusieurs jours. La masse cristalline est reçue sur un filtre, lavée à l'eau afin de dissoudre le bromure d'ammonium, recristallisée dans l'alcool ou l'acide acétique bouillants. Ces solvants abandonnent par le refroidissement de fines aiguilles incolores, ne possédant pas un point de fusion bien net; cette dernière commence vers 114°-115°. Cette substance se sublime facilement; chauffée en effet dans une petite cornue, au bain d'huile, un peu au-dessus de son point de fusion, elle donne lieu à la formation d'un sublimé assez abondant sur les parties froides de l'appareil. Ce sublimé est formé d'aiguilles brillantes parfois d'assez grandes dimensions et fondant d'une manière constante à 124°-125°.

Le dosage de l'azote dans ce produit, la composition de son chloroplatinate montrent que c'est bien la diméthyl-diphénylparadiazine :

Dosage de l'azote.

	I.	II.
Matière.....	0,478	0,502
Volume gazeux.....	44 ^{cc}	45 ^{cc} ,8
Hauteur baromét....	750 ^{mm}	748 ^{mm}
Température.....	20 ^o	10 ^o

soit, en centièmes :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Az pour 100..	10,37	10,74	10,77

Le dosage I a été fait sur la substance cristallisée dans l'acide acétique; le dosage II sur le produit sublimé.

La diméthylldiphénylparadiazine se présente en aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans ce dissolvant à la température ordinaire, solubles à chaud dans l'acide acétique.

Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique à la température du bain-marie; l'addition du chlorure de platine à cette dissolution en sépare un chloroplatinate sous la forme d'une poudre cristalline possédant une belle teinte jaune-orangé. Son analyse conduit à la formule

*Dosage du platine.*

Matière.....	0,257
Pt	0,055

d'où l'on déduit

	Calculé	
	pour	
	Trouvé.	Pt Cl ⁴ (C ¹⁸ H ¹⁶ Az ² .HCl) ² .
Pt pour 100.....	21,40	21,13

Cette diazine a déjà été obtenue par M. C. Schmidt en

partant du produit de la bromuration directe de l'éthyl-phénylcétone en solution acétique (*Berichte*, t. XXII, p. 3253; 1889). Elle a été préparée de nouveau récemment par M. A. Kolb (*Lieb. Ann. Ch.*, t. CCXCI, p. 253; 1896) en faisant réagir l'ammoniaque alcoolique sur la phénylacétone monobromée



et par la réduction de l'isonitrosophénylacétone



ACTION DE L'HYDROXYLAMINE.

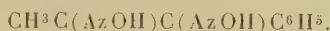
On chauffe au bain-marie pendant une dizaine d'heures, au réfrigérant ascendant, un mélange renfermant

α -brométhylphénylcétone	10 ^{gr}
Chlorhydrate d'hydroxylamine.....	10 ^{gr}
Carbonate de sodium sec	8 ^{gr}
Alcool à 93°, environ.....	100 ^{cc}

Le chlorhydrate d'hydroxylamine est préalablement neutralisé par le carbonate de soude dissous dans une très faible quantité d'eau; on ajoute ensuite la cétone bromée dissoute dans l'alcool. Après un chauffage d'une demi-journée, on chasse une grande partie de l'alcool par distillation au bain-marie; le résidu est versé dans un excès d'eau froide. Il se sépare un volumineux dépôt d'une substance blanche, pâteuse; on la lave à l'eau froide et on la dissout dans l'alcool bouillant. Les cristaux qui se déposent par refroidissement sont purifiés par une nouvelle cristallisation dans l'alcool à 80°. On obtient ainsi des aiguilles blanches insolubles dans l'eau et dans le chloroforme, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles vers 238°-240°, possédant les réactions d'une oxime. Elles se dissolvent en effet dans la lessive de soude diluée; traitées

par l'acide chlorhydrique étendu, elles donnent une liqueur qui, après avoir été filtrée et neutralisée, réduit à l'ébullition le réactif cupropotassique.

L'analyse montre que le corps ainsi préparé n'est autre que le méthylphénylglyoxime



Combustion.

Matière.....	0,129
Acide carbonique	0,285
Eau	»

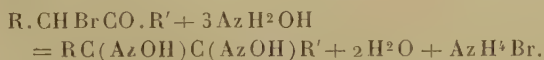
Dosage de l'azote.

	I.	II.
Matière.....	0,329	0,110
Volume gazeux	46 ^{cc}	14 ^{cc} ,8
Hauteur barométrique....	749 ^{mm}	744 ^{mm}
Température	21°	11°

soit, en centièmes,

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
C.....	60,72	»	60,67
H.....	»	»	5,61
Az.....	15,68	15,70	15,73

Cette réaction concorde parfaitement avec les expériences de MM. Hantzsch et Wild, d'après lesquelles toutes les cétones bromées de formule générale $\text{RCHBrCOR}'$, traitées par l'hydroxylamine, donnent les glyoximes $\text{RC}(\text{AzOH})\text{C}(\text{AzOH})\text{R}'$ (*Lieb. Ann. Chem.*, t. 289, p. 285), suivant le schéma

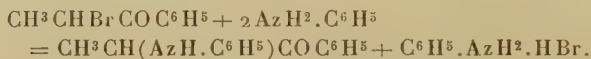


Le méthylphénylglyoxime a été obtenu par l'action

de l'hydroxylamine sur l'éthylphénylcétone isonitrosée $\text{CH}^3\text{C}(\text{AzOH})\text{COC}^6\text{H}^5$ (E. GUDEMAN, *Berichte*, t. 22, p. 562; 1889), sur l'acétylbenzoyl $\text{CH}^3\text{COCOC}^6\text{H}^5$ (H. MULLER et VON PECHMANN, *Berichte*, t. 22, p. 2129; 1889), sur l'isonitrosophénylacétone $\text{CH}^3\text{COC}(\text{AzOH})\text{C}^6\text{H}^5$ (A. KOLB, *Lieb. Ann. Chem.*, t. 291, p. 253; 1896).

ACTION DE L' α -BROMÉTHYLPHÉNYLCÉTONÉ SUR LES AMINES
AROMATIQUES.

L' α -brométhylphénylcétone réagit facilement sur les amines aromatiques primaires ou secondaires, à froid ou à la température du bain-marie, pour donner des anilides.



J'ai préparé les anilides dérivés de l'aniline, de l'orthotholuidine, de la paratoluidine, de la métaxylydine, des naphtylaminés α et β . Ces anilides possèdent des propriétés semblables à celles des composés analogues obtenus par MM. Möhlau, Bischler, etc., avec les dérivés monobromés de la méthylphénylcétone et de la diphényléthanone.

α -Éthylphénylcétone-anilide



Préparation. — Si l'on mélange de l'éthylphénylcétone monobromé avec de l'aniline, on obtient une liqueur jaune rougeâtre qui ne tarde pas à s'échauffer légèrement et à se prendre en une masse cristalline fortement colorée. Cette dernière est formée par un mélange d'anilide et de bromhydrate d'aniline; il est facile d'en retirer la première substance à l'état de pureté. Mais on obtient de meilleurs résultats en opérant en solution alcoolique; le rendement est alors presque théorique.

On prend :

α -brométhylphénylcétone (1 mol.)...	20 ^{gr}
Aniline pure (2 mol.).....	17,5
Alcool à 93°, environ.....	30

On ajoute l'aniline à la cétone bromée dissoute dans l'alcool. Le mélange jaunâtre, abandonné à lui-même à la température ordinaire, prend peu à peu une teinte rouge foncé et laisse déposer des cristaux très colorés. On les lave à l'eau froide acidulée par l'acide chlorhydrique, afin d'éliminer le bromhydrate d'aniline et l'aniline qui n'aurait pas réagi; on les essore entre des doubles de papier filtre pour enlever une huile brune qui les imprègne. On achève enfin la purification par deux ou trois cristallisations dans l'alcool chaud.

L'analyse montre que le corps ainsi obtenu est bien l'éthylphénylcétone-anilide.

Combustion.

	I.	II.
Matière.....	0,2695	0,282
Acide carbonique.....	0,788	0,824
Eau.....	0,172	0,173

Dosage de l'azote.

	I.	II.
Matière.....	0,411	0,537
Volume gazeux.....	21 ^{cc} ,6	28 ^{cc}
Hauteur barométrique...	754 ^{mm}	752 ^{mm}
Température.....	13°	13°

soit, en centièmes,

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
C.....	79,74	79,68	80,00
H.....	7,09	6,81	6,66
Az.....	6,16	6,15	6,22

Propriétés. — L'éthylphénylcétone-anilide est en aiguilles jaunes, fusibles à 98°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, surtout à chaud, plus solubles dans l'éther.

Cet anilide s'unit aux hydracides en formant des composés définis. On obtient en effet un chlorhydrate d'anilide



en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique sec dans une dissolution étherée d'anilide; il se sépare des flocons blancs qu'on reçoit sur un filtre et qu'on lave à l'éther. Cette matière, après une exposition prolongée sous une cloche en présence de l'acide sulfurique et de la chaux vive, a donné à l'analyse :

Dosage du chlore.

Matière.....	0,368
Chlorure d'argent.....	0,204

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100.....	13,69	13,57

L'eau chaude le décompose complètement en régénérant l'anilide. On obtient de la même façon un bromhydrate d'anilide en dirigeant un courant de gaz bromhydrique dans une dissolution d'anilide dans l'éther. C'est une poudre d'un blanc jaunâtre, décomposable par l'eau chaude. Le résultat de son analyse concorde avec la formule



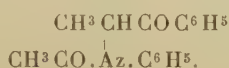
Dosage du brome.

Matière.....	0,499
Bromure d'argent.....	0,308

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Br pour 100.....	26,23	26,14

Les chlorures et les anhydrides d'acides réagissent sur l'éthylphénylcétone-anilide pour donner des produits de substitution. Avec le chlorure d'acétyle ou l'anhydride acétique, on obtient un dérivé acétylé



On chauffe pendant trois heures au bain-marie l'anilide avec un léger excès d'anhydride acétique ou de chlorure d'acétyle. Le mélange, d'abord solide, pâteux, se liquéfie bientôt. On verse le liquide brunâtre dans un excès d'eau froide, où il se solidifie peu à peu. On purifie cette matière par une série de cristallisations dans l'alcool. On obtient finalement des cristaux jaunâtres, fusibles vers 55° , insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, le benzène, le xylène.

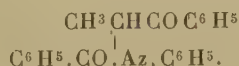
Dosage de l'azote.

	I.	II.
Matière.....	0,456	0,468
Volume gazeux.....	$22^{\text{cc}}, 6$	$22^{\text{cc}}, 4$
Hauteur barométrique...	743^{mm}	740^{mm}
Température.....	28°	22°

soit, en centièmes,

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Az pour 100.....	5,31	5,27	5,24

Le chlorure de benzoyle permet d'obtenir un dérivé benzoylé



C.

On chauffe au bain-marie pendant deux heures et demie l'anilide (5^{gr}) avec un léger excès de chlorure de benzoyle (4^{gr}). Le produit de la réaction est formé par une masse brune; on la coule dans un excès d'eau froide. On achève la purification par deux cristallisations dans l'alcool à 75° bouillant.

Dosage de l'azote.

Matière.....	0,531
Volume gazeux.....	20 ^{cc} ,4
Hauteur barométrique.....	750 ^{mm}
Température.....	16°

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	4,41	4,25

Le benzoyléthylphénylcétone-anilide est en cristaux incolores, brillants, fusibles à 103°-104°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, surtout à l'ébullition.

On prépare un dérivé nitrosé



en dirigeant dans l'anilide mis en suspension dans l'alcool à 93° les vapeurs nitreuses obtenues en chauffant l'acide azotique de densité 1,3 avec de l'anhydride arsénieux. On empêche toute élévation notable de température en plongeant le vase dans l'eau froide. L'anilide entre peu à peu en dissolution; on verse ensuite la liqueur alcoolique dans une grande masse d'eau. Il se sépare une huile qui se solidifie lentement. Le produit solide est redissous dans l'alcool bouillant; on obtient par le refroidissement de la dissolution des cristaux jaunes, fusibles à 75°, insolubles dans l'eau.

Dosage de l'azote.

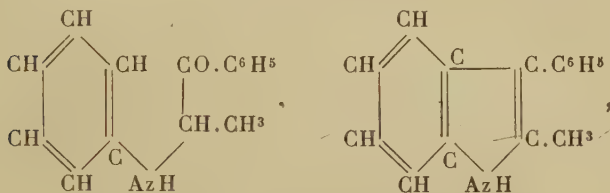
Matière.....	0,546
Volume gazeux.....	51 ^{cc} ,6
Hauteur barométrique.....	749 ^{mm}
Température.....	10°

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	11,14	11,02

Le nitroso-éthylphénylcétone-anilide possède d'ailleurs les réactions communes aux nitrosamines aromatiques; traité par le phénol et l'acide sulfurique, il donne une belle coloration bleue (réaction de Liebermann).

Si nous écrivons les formules de l' α -éthylphénylcétone-anilide et de l' α - β -méthylphénylindol

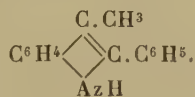


nous voyons qu'elles ne diffèrent que par les éléments d'une molécule d'eau. On pouvait donc espérer obtenir cette dernière base par la déshydratation de l'anilide. Divers essais effectués avec les déshydratants usuels

(ZnCl_2 , P^2O_5 , SOCl_2 , ...)

n'ont pas donné jusqu'ici de résultats.

Nous verrons plus loin que l'éthylphénylcétone-anilide maintenu à l'ébullition avec un excès d'aniline donne lieu à une élimination de vapeur d'eau et à la formation d'une base qui doit être considérée comme la β - α -méthylphénylindol



Cette réaction ne consiste pas en une simple déshydratation, mais elle est plus complexe, ainsi que le montrent les expériences de M. Bischler.

α-éthylphénylcétone-méthylanilide.



Préparation. — On ajoute 15^{gr} de méthylaniline à 15^{gr} de cétone bromée dissoute dans 20^{gr} d'alcool. On chauffe doucement le mélange au bain-marie pendant une demi-heure; on ajoute ensuite une petite quantité d'eau, de manière à déterminer la formation d'un trouble persistant. Le lendemain, on trouve le liquide rempli de cristaux qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

Dosage de l'azote.

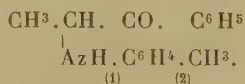
Poids de matière.....	0,586
Volume gazeux.....	30 ^{cc} , 2
Hauteur barométrique.....	747 ^{mm}
Température.....	21°

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.	5,76	5,85

L'éthylphénylcétoneméthylanilide est en cristaux jaunes, fusibles à 48°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, le benzène, le xylène.

α-éthylphénylcétone-orthotoluide.



On chauffe pendant une demi-heure au bain-marie une dissolution de 15^{gr} d'éthylphénylcétone monobromée et

de 15^{gr} d'orthotoluidine dans 20^{gr} d'alcool. Le mélange, abandonné ensuite à lui-même, laisse déposer des cristaux brunâtres qu'on essore sur du papier filtre et qu'on redissout dans l'alcool à 70° bouillant.

L'orthotoluide se dépose par le refroidissement en longues aiguilles incolores, minces, déliées, très légères, fusibles à 89°-90°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

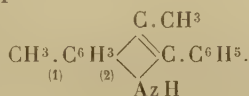
Dosage de l'azote.

Matière.....	0,371
Volume gazeux.....	19 ^{cc} , 2
Hauteur barométrique.....	742 ^{mm}
Température.....	19°

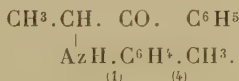
soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100	5,80	5,85

L'orthotoluide se transforme par une ébullition prolongée avec un excès d'orthotoluidine en β-α-méthylphényl-orthotoluindol



α-éthylphénylcétone-paratoluide.



On ajoute 15^{gr} de cétone bromée à une dissolution de 15^{gr} de paratoluidine dans 60^{gr} d'alcool. Le mélange, abandonné à lui-même, se colore bientôt en jaune d'or; le lendemain, on trouve les parois et le fond du vase recouverts d'une couche de cristaux jaunes qu'on purifie

par des lavages à l'eau suivis de deux ou trois cristallisations dans l'alcool bouillant.

Le paratoluide est en aiguilles jaunes fusibles vers 90°-91°, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0,500
Volume gazeux	26 ^{cc}
Hauteur barométrique.....	745 ^{mm}
Température.....	19°

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	5,85	5,85

Le paratoluide s'unit à l'acide chlorhydrique en donnant un chlorhydrate



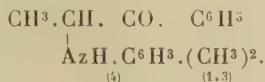
décomposable par l'eau chaude. On obtient cette combinaison en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique sec dans une dissolution étherée de paratoluide. La poudre blanche qui se sépare est recueillie sur un filtre, lavée à l'éther, puis exposée sous une cloche pendant quelque temps en présence de l'acide sulfurique et de la chaux vive.

Le dosage du chlore fournit les résultats suivants :

Matière.....	0,4475
AgCl.....	0,234

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100.....	12,92	12,88

α -éthylphénylcétone-métaxylide.

On prend

α -brométhylphénylcétone.....	15 ^{gr}
Métaxylidine.....	17
Alcool à 93° environ.....	20

Ce mélange est chauffé au bain-marie pendant quelques minutes, puis abandonné à lui-même. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux bruns qu'on purifie par des lavages à l'alcool froid suivis d'une cristallisation dans le même dissolvant porté à l'ébullition.

Le produit obtenu possède la composition d'un métaxylide.

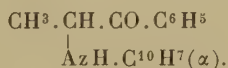
Dosage de l'azote.

Matière.....	0,464
Volume gazeux.....	22°c, 8
Hauteur barométrique.....	745 ^{mm}
Température.....	17°

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	5,58	5,53

L'éthylphénylcétone-métaxylide est en fines aiguilles incolores, très légères, fusibles vers 161°-161°,5, peu solubles à froid dans l'alcool à 93°, plus solubles à l'ébullition, insolubles dans l'eau.

 α -éthylphénylcétone- α -naphthalide.

Ce composé s'obtient d'une manière analogue aux précédents, en laissant réagir à la température ordinaire un

mélange de 15^{gr} de cétone bromée avec une dissolution de 20^{gr} d' α -naphtylamine dans 60^{gr} d'alcool

L' α -naphtalide est une poudre jaune, peu soluble dans l'alcool, même à l'ébullition, plus soluble dans l'éther et dans le benzène, surtout à chaud. Il fond vers 161°-163°.

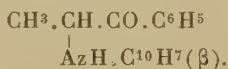
Dosage de l'azote.

Matière.....	0,501
Volume gazeux.....	22 ^{cc} ,6
Hauteur barométrique.....	745 ^{mm}
Température.....	20°

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100	5,05	5,09

α -éthylphénylcétone- β -naphtalide.



On ajoute 15^{gr} de cétone bromée à 20^{gr} de β -naphtylamine mise en suspension dans 100^{gr} d'alcool. On abandonne le mélange à la température ordinaire en agitant fréquemment. Les cristaux blancs, nacrés, de β -naphtylamine se dissolvent peu à peu et finissent par disparaître. On observe ensuite la formation d'un dépôt cristallin jaune qui s'accroît assez rapidement. Ce produit est purifié par une nouvelle cristallisation dans l'alcool bouillant.

Le dosage de l'azote montre qu'il est bien formé par l'éthylphénylcétone- β -naphtalide.

Poids de matière.....	0,495
Volume gazeux.....	23 ^{cc}
Hauteur barométrique.....	750 ^{mm}
Température.....	22°

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100	5,18	5,09

Le β -naphtalide est une poudre jaune cristalline, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; sa solubilité dans ce dissolvant est bien supérieure à celle de son isomère α . Point de fusion, 120° - 121° .

Si l'on dirige un courant de gaz chlorhydrique sec dans une dissolution étherée de β -naphtalide, il se sépare une poudre blanche possédant la composition d'un chlorhydrate



Cette poudre a été analysée après des lavages à l'éther suivis d'une exposition prolongée sous une cloche en présence de chaux vive et d'acide sulfurique.

Dosage du chlore.

Poids de matière	0,347
Chlorure d'argent	0,150

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100	10,67	11,39

L'eau chaude le décompose en régénérant l'acide chlorhydrique et le β -naphtalide.

ACTION DE L' α -ÉTHYLPHÉNYLCÉTONE MONOBROMÉE SUR LES AMINES AROMATIQUES A L'ÉBULLITION.

L'action des cétones bromées RCHBr.CO.R' sur les amines aromatiques portées à l'ébullition est aujourd'hui bien connue à la suite des travaux de MM. R. Möhlau, L. Wolff, A. Bischler, etc.

La méthylphénylcétone monobromée $\text{CH}^3\text{BrCO C}^6\text{H}^5$,

réagissant sur l'aniline bouillante donne une base de formule $C^{14}H^{11}Az$; elle reçut le nom de *phénylisoindol* (R. Möhlau, *Berichte*, t. XIV, p. 173; 1881). Sa formation fut expliquée par la déshydratation de l'anilide qui prend naissance tout d'abord

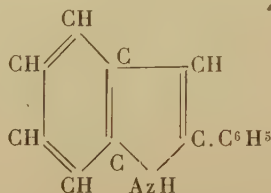


Möhlau lui attribua ensuite une formule double

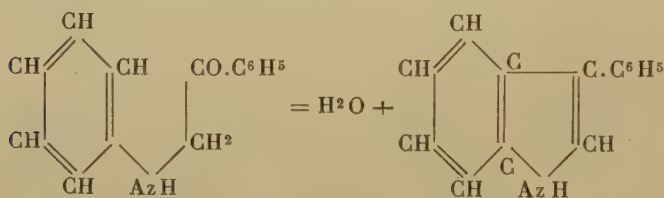


et la considéra comme un dérivé de l'aldine (*Berichte*, t. XV, p. 2480; 1882).

Plus tard, son identité avec l' α -phénylindol, fut reconnue.



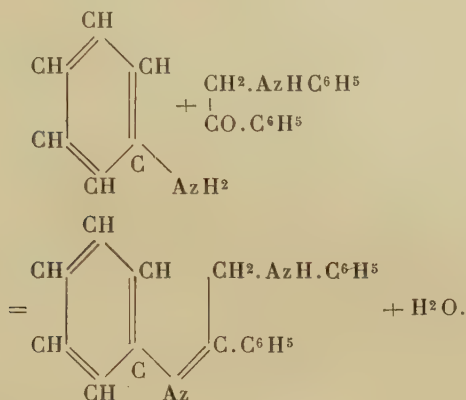
Or la simple déshydratation de la méthylphénylcétone anilide n'explique pas la formation de ce dernier produit; c'est son isomère, le β -phénylindol qui devrait prendre naissance, suivant le schéma



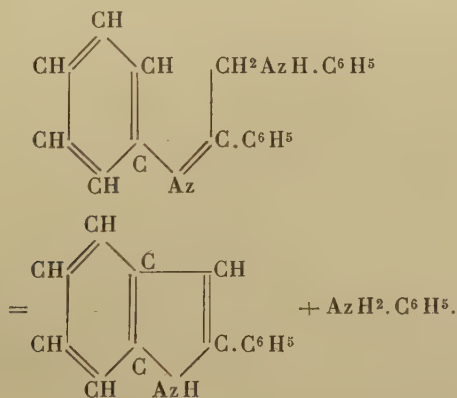
D'ailleurs, ce dernier chauffé avec de l'aniline n'éprouve aucune modification isomérique.

M. Bischler (*Berichte*, t. XXV, p. 2860; 1893) a proposé la théorie suivante :

Dans une première phase de la réaction, l'anilide formé en premier lieu se condense avec l'amine; il s'élimine une molécule d'eau.



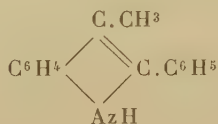
Dans une seconde phase, le produit de condensation perd une molécule d'amine; c'est le groupement primitif ($\text{AzH.C}^6\text{H}^5$) de l'anilide qui s'élimine



L'explication précédente rend compte de ce fait qui résulte des expériences de M. Bischler : pour une cétone

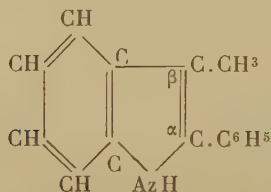
bromée déterminée, l'indol qui se forme par la réaction considérée dépend de la nature de l'amine avec laquelle on chauffe l'anilide et non de ce dernier. Ainsi, par exemple, le méthylphénylcétone-anilide chauffé avec l'aniline fournit l' α -phénylindol; avec l'*o*-toluidine on obtient l' α -phényl-*o*-toluindol; avec la *p*-toluidine, c'est l' α -phényl-*p*-toluindol qui prend naissance. Au contraire, l'anilide, l'*o*-toluide, le *p*-toluide de cette même cétone, chauffée avec l'aniline, donnent tous de l' α -phénylindol.

D'après ce qui précède, l'action de l' α -brométhylphénylcétone, sur les amines aromatiques portées à l'ébullition, permettra de préparer le β - α méthylphénylindol



et ses homologues substitués dans le noyau benzénique ou dans le groupement (AzH).

β - α -méthylphénylindol.



On introduit 30^{gr} d'aniline pure dans un petit ballon et l'on chauffe de façon à maintenir une légère ébullition. On ajoute, par petites portions, 20^{gr} d'éthylphénylcétone monobromée. Chaque addition détermine une réaction très vive accompagnée d'un dégagement de vapeur d'eau. Après deux heures environ d'ébullition, on coule la masse dans de l'eau froide acidulée par de l'acide chlorhydrique,

afin de dissoudre le bromhydrate d'aniline formé et l'aniline en excès; il se sépare au fond du vase un liquide brun qui se solidifie bientôt complètement. Le gâteau cristallin, de couleur foncée, est lavé à l'eau, puis essoré et enfin distillé sous pression réduite dans une cornue de faibles dimensions. Il passe d'abord à la distillation une petite quantité d'un liquide oléagineux, puis, entre 280°-290° sous 12^{cm}, on recueille une huile jaunâtre qui se solidifie en totalité dans le col de la cornue et dans le récipient. Les cristaux sont essorés sur des feuilles de papier filtre, puis recristallisés deux fois dans l'alcool bouillant.

L'analyse établit que cette matière est bien le méthylphénylindol.

Combustion.

Poids de matière.....	0,352
Acide carbonique	1,118
Eau.....	0,202

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0,387
Volume gazeux	23 ^{cc}
Hauteur barométrique.....	743 ^{mm}
Température.....	18°

soit, en centièmes,

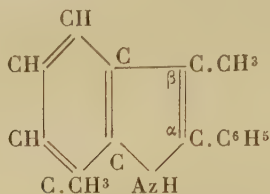
	Trouvé.	Calculé.
C.....	86,62	86,95
H.....	6,37	6,28
Az.....	6,70	6,76

Le β - α méthylphénylindol est en cristaux incolores, fusibles à 91°-92°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans le benzène.

Ce même composé peut aussi s'obtenir en chauffant à l'ébullition l'éthylphénylcétone-anilide (8^{gr}) avec un excès d'aniline (20^{gr} à 25^{gr}). Après un chauffage d'une heure et

demie on coule le liquide noir dans l'eau froide acidulée par l'acide chlorhydrique. La masse cristalline qui se dépose est lavée à l'eau, essorée puis distillée sous pression réduite. On achève la purification comme précédemment.

β-α-méthylphényl-orthotoluindol.



On obtient ce dérivé comme le précédent, en remplaçant l'aniline par l'orthotoluidine. Il se forme également par l'ébullition prolongée de l'éthylphénylcétone-*o*-toluide avec un excès de toluidine.

Le β-α-méthylphényl-*o*-toluindol se dépose de sa solution alcoolique en aiguilles incolores réunies en mame-lons. Point de fusion, 92°-94°.

Combustion.

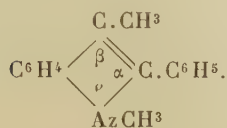
Poids de matière.....	0,402
Acide carbonique.....	1,283
Eau.....	»

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0,573
Volume gazeux.....	31 ^{cc} ,6
Hauteur barométrique.....	749 ^{mm}
Température.....	15°

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
C.....	87,04	86,87
H.....	»	6,79
Az.....	6,35	6,33

β - ν Diméthylphénylindol.

Cette base s'obtient en faisant réagir la brométhylphénylcétone sur la méthylaniline portée à l'ébullition. Le produit de la réaction est traité comme précédemment.

Le β - ν -diméthylphénylindol est une poudre blanche, fusible vers 102° - 104° , soluble dans l'alcool et l'acétone.

Dosage de l'azote.

Matière.....	0,380
Volume gazeux.....	21 ^{cc} ,5
Hauteur barométrique.....	736 ^{mm}
Température.....	+18°

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Azote.....	6,32	6,33

ACTION DE L'ACÉTATE DE POTASSIUM SUR L' α -BROMÉTHYLPHÉNYLCÉTONE.

On chauffe à reflux pendant quelques heures, au bain-marie, l'éthylphénylcétone monobromée (50^{gr}) avec un excès d'acétate de potassium (25^{gr} à 30^{gr}) dissous dans 250^{gr} d'alcool. Il se forme peu à peu sur les parois et au fond du ballon un dépôt cristallin de bromure de potassium. On le sépare en filtrant la liqueur; celle-ci est alors distillée au bain-marie de façon à éliminer la plus grande partie de l'alcool. On verse le résidu dans un excès d'eau froide. La couche huileuse qui se rassemble au fond du vase est isolée à l'aide d'un entonnoir à robinet, filtrée, séchée puis rectifiée sous pression réduite.

On recueille entre 158°-160° sous 20^{mm} un liquide huileux jaunâtre, possédant une odeur aromatique, un peu plus dense que l'eau et insoluble dans ce dissolvant, miscible avec l'alcool et l'éther et possédant la composition d'un éther acétique du méthylbenzoylcarbinol



Combustion.

Poids de matière.....	0,436
Acide carbonique.....	1,105
Eau.....	0,254

soit, en centièmes,

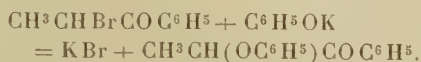
	Trouvé.	Calculé.
C.....	69,12	68,75
H.....	6,47	6,25

L'éther précédent, chauffé avec de la lessive de soude diluée, ou mieux avec de l'eau de baryte ou de l'eau tenant en suspension du carbonate de baryte récemment précipité, est saponifié. On obtient un liquide huileux jaunâtre, plus dense que l'eau, passant à la distillation entre 150° et 160° sous 25^{mm} et possédant les propriétés réductrices des acétols. Il réduit en effet le réactif cupropotassique à la température ordinaire, en donnant un abondant dépôt rouge d'oxyde cuivreux; avec l'azotate d'argent ammoniacal, il détermine à froid la production d'un miroir d'argent réduit. Ce liquide est vraisemblablement constitué par le méthylbenzoylcarbinol $\text{CH}^3\text{CHOHCOC}^6\text{H}^5$; toutefois, je n'ai pas réussi jusqu'ici à l'obtenir suffisamment pur pour l'analyser.

ACTION DE L' α -BROMÉTHYLPHÉNYLCÉTONE SUR LES PHÉNOLS.

L'éthylphénylcétone monobromée réagit facilement sur les phénates alcalins en solution alcoolique en donnant

des dérivés phénoliques



J'ai préparé les dérivés du phénol ordinaire et des naphthols α et β .

Phénoxyéthylphénylcétone



On dissout, dans l'alcool à 93°, 14^{gr} de phénol, 8^{gr} de potasse caustique, 30^{gr} de cétone bromée. On chauffe au bain-marie pendant deux ou trois heures. Il se sépare bientôt un dépôt cristallin de bromure de potassium. La liqueur filtrée est distillée au bain-marie afin de retirer la plus grande partie de l'alcool. On verse ensuite le contenu du ballon dans un excès d'eau froide. Il se sépare une huile presque incolore qui se prend en masse au bout de quelques heures. Cette masse solide, blanche, est redissoute dans l'alcool bouillant; par le refroidissement il se dépose des fines aiguilles incolores minces, très légères, possédant un bel éclat soyeux, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 75°. Elles possèdent la composition d'un éther phénolique du méthylbenzoyl-carbinol.

Combustion.

	I.	II.
Poids de matière.....	0,318	0,419
Acide carbonique.....	0,955	1,220
Eau.....	0,185	»

soit, en centièmes:

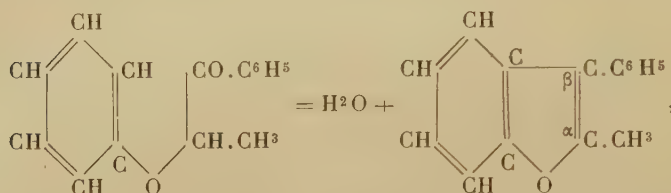
	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
C.....	79,41	79,40	79,64
H.....	6,26	»	6,19

C.

4

Ce dérivé phénolique ne réduit pas le réactif cupropotassique. Chauffé dans une petite cornue, sous la pression ordinaire, il distille en grande partie sans altération; cependant les cristaux qui se sont rassemblés dans le récipient sont légèrement colorés, de plus, ils sont mêlés de quelques gouttes d'une huile possédant une odeur aromatique agréable.

J'ai cherché à provoquer la déshydratation de ce dérivé suivant le schéma



de façon à obtenir l' α - β méthylphénylcoumarone (α - β méthylphényl-phénofurfurane).

J'ai réussi à déterminer cette réaction en chauffant avec précaution, dans un appareil distillatoire de petites dimensions, un mélange d'éther phénolique avec le double de son poids de chlorure de zinc fondu récemment et pulvérisé. Il distille une huile brunâtre qui se rassemble dans le récipient. Si l'opération est conduite trop vivement, la distillation s'arrête, on n'obtient plus alors qu'un charbon brillant, volumineux. L'huile précédente est dissoute dans l'éther; on sèche sur le chlorure de calcium, puis, après filtration, on chasse le dissolvant au bain-marie. Le résidu est un liquide huileux, jaunâtre, possédant une odeur aromatique. Il a été soumis à l'analyse après une exposition prolongée dans le vide sulfurique afin d'enlever les dernières traces d'éther qui pourraient le souiller.

Combustion.

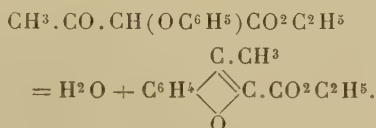
Matière	0,323
Acide carbonique	1,027
Eau.....	0,172

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
C.....	86,71	86,53
H.....	5,91	5,77

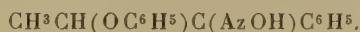
La déshydratation du dérivé phénolique de la méthyl-éthylcétone monochlorée avait permis à M. D. Vladesco d'obtenir l' α - β diméthylcoumarone (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. VI, p. 817; 1891).

Ces réactions doivent être rapprochées de la méthode générale de préparation de l'acide coumarilique et de ses homologues, due à M. Hantzsch, et fondée sur la déshydratation, par l'acide sulfurique, du phénoxyacétylacétate d'éthyle ou de ses dérivés :



L'éther phénolique $\text{CH}^3 \text{CH}(\text{OC}^6\text{H}^5) \text{COC}^6\text{H}^5$, renfermant le groupement fonctionnel cétonique, doit pouvoir réagir sur l'hydroxylamine. J'ai obtenu l'oxime de ce composé en abandonnant pendant quarante-huit heures à la température ordinaire une dissolution alcoolique d'éther phénolique avec du chlorhydrate d'hydroxylamine préalablement neutralisé par la quantité équivalente de soude. Au bout de ce temps, on verse la liqueur alcoolique dans une grande masse d'eau. Le lendemain, on recueille la masse blanche, pâteuse, qui s'est déposée; on la redissout à chaud dans l'alcool à 80°. Par le refroidissement, on obtient des petits cristaux très brillants, fusibles vers 130°-130,5.

Le dosage de l'azote dans ce produit montre que c'est bien l'oxime de la phénoxyéthylphénylcétone



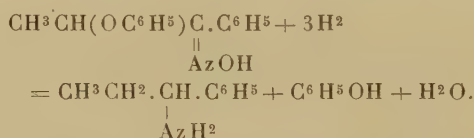
Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0,331
Volume gazeux.....	17 ^{cc} ,5
Hauteur barométrique.....	755 ^{mm}
Température.....	17°

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	6,09	5,80

MM. S. Gabriel et G. Eschenbach ont montré, dans un travail récent (*Berichte*, t. XXX, p. 1126; 1897), que la réduction de l'oxime de la phénoxyméthylphénylcétone $\text{CH}_2(\text{OC}^6\text{H}_5)\text{C}(\text{AzOH})\text{C}^6\text{H}_5$ scinde ce composé en phénol et en α -phényléthylamine. J'ai recherché si la phénoxy-éthylphénylcétoxime se comportait d'une manière analogue. Dans cette hypothèse, c'est l' α -phénylpropylamine qui doit prendre naissance, suivant le schéma :



On ajoute 35^{gr} à 40^{gr} d'amalgame de sodium à 2 pour 100 environ à 1^{gr},5 d'oxime en solution alcoolique. On maintient au bain-marie à une douce chaleur. Lorsque l'opération est achevée, on chasse la plus grande partie de l'alcool par distillation, puis le résidu est versé dans l'eau froide et neutralisé par l'acide chlorhydrique; il se sépare des gouttelettes de phénol. La liqueur, additionnée d'un excès de lessive de soude, est soumise à la distillation. Le liquide aqueux condensé possède une réaction alcaline ainsi que l'odeur particulière des amines. On neutralise par l'acide chlorhydrique, puis on concentre la dissolution. On obtient un chlorhydrate cristallisé en aiguilles

incolors, brillantes, formant avec le chlorure de platine un chloroplatinate en poudre cristalline jaune rougeâtre.

Le dosage du platine dans ce produit a conduit aux résultats suivants :

Pt pour 100..... 29,26

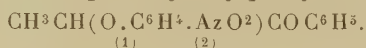
La formule



exige

Pt pour 100..... 28,62

Orthonitrophénoxy-éthylphénylcétone.



Ce corps se prépare en chauffant au bain-marie 10^{gr} de brométhylphénylcétone avec une dissolution alcoolique renfermant 6^{gr},5 d'*o*-nitrophénol et 2^{gr},6 de potasse. La liqueur rouge foncé est versée dans un excès d'eau froide; il se sépare au fond du vase une substance visqueuse très colorée qui se solidifie au bout d'un jour ou deux. Le produit est purifié par deux ou trois cristallisations dans l'alcool bouillant.

Dosage de l'azote.

Matière.....	0,468
Volume gazeux.....	23 ^{cc}
Hauteur barométrique.....	741 ^{mm}
Température.....	+28°

soit, en centièmes:

	Trouvé.	Calculé.
Azote	5,25	5,16

L'*o*-nitrophénoxy-éthylphénylcétone est en longues aiguilles minces, jaune brunâtre, fusibles à 82°, solubles dans l'alcool, surtout à chaud.

α-naphtoxyéthylphénylcétone.

On le prépare en chauffant à reflux, au bain-marie, une solution alcoolique renfermant 20^{gr} de cétone bromée, 13^{gr},5 d'α-naphtol, 5^{gr},3 de potasse caustique. Tout le brome s'élimine peu à peu à l'état de KBr; on filtre la liqueur chaude afin de séparer le dépôt cristallin formé par ce dernier. Par le refroidissement on obtient une masse cristalline qu'on lave avec un peu d'eau et qu'on redissout dans l'alcool bouillant.

L'analyse de ce produit a donné les résultats suivants :

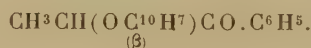
Combustion.

Poids de matière.....	0,455
Acide carbonique.....	1,374
Eau.....	0,234

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	82,36	82,60
H.....	5,71	5,79

L'α-naphtoxyéthylphénylcétone est en aiguilles incolores, brillantes, fusibles vers 106°, solubles dans l'alcool chaud, peu solubles à froid, insolubles dans l'eau et ne réduisant pas le réactif cupro-potassique, même à l'ébullition.

β-naphtoxyéthylphénylcétone.

On prépare ce composé comme le précédent, en remplaçant l'α-naphtol par son isomère β.

Son analyse conduit aux résultats suivants :

Combustion.

Poids de matière.....	0,413
Acide carbonique.....	1,245
Eau.....	0,219

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	82,21	82,60
H.....	5,89	5,79

Le dérivé β -naphtholique est en fines aiguilles incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool. Même à l'ébullition, il n'exerce aucune action sur le réactif cupropotassique. Point de fusion, 87-88°.

ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM SUR L' α -BROMÉTHYLPHÉNYLCÉTONE.

On chauffe au bain-marie, dans un appareil à reflux, pendant environ trois heures, l'éthylphénylcétone monobromée avec la quantité équivalente de cyanure de potassium en solution hydro-alcoolique. Il se dégage de l'acide cyanhydrique en même temps que du bromure de potassium se dépose. On filtre la liqueur, puis on chasse par distillation une partie de l'alcool. Le résidu, versé dans une grande masse d'eau, laisse se séparer un liquide huileux adhérent aux parois du vase. On épuise à l'éther qui rassemble ce liquide. La couche éthérée est isolée par décantation et séchée sur le chlorure de calcium fondu. Le dissolvant, chassé au bain-marie, abandonne une huile azotée qui paraît être l' α -cyanéthylphénylcétone (méthylbenzoylacétonitrile)

*Dosage de l'azote.*

Poids de matière.....	0,28 α
Volume gazeux.....	20 ^{cc} , 5
Hauteur barométrique.....	755 ^{mm}
Température.....	17°

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100	8,44	8,80

Le méthylbenzoylacétonitrile renfermant un groupement (CH) compris entre deux groupements négatifs (CO.CH.CAz), est susceptible de donner des dérivés métalliques. Le produit se dissout en effet en grande partie dans une lessive de soude; seules quelques gouttes huileuses demeurent insolubles et surnagent la liqueur alcaline. Le dérivé argentique s'obtient sous la forme d'un précipité blanc insoluble, lorsqu'on ajoute du nitrate d'argent à une dissolution exactement neutralisée du nitrile dans la lessive de soude. Il répond vraisemblablement à la formule $\text{CH}^3\text{CAg}(\text{CAz})\text{COC}^6\text{H}^5$, toutefois son altérabilité ne m'a pas permis de vérifier sa composition par l'analyse.

M. E. Meyer a déjà préparé le méthylbenzoylacétonitrile par l'hydratation du dérivé imidé correspondant sous l'influence de l'acide chlorhydrique



[*J. pr.* (2), t. XXXIX, p. 190].

Bromuration de l'éthylphénylcétone.

MM. Pampel et Schmidt ont bromuré l'éthylphénylcétone en solution sulfocarbonique. Ils ont obtenu un dérivé bromé sous la forme d'une huile brune irritant vivement les yeux. L'action de l'aniline sur ce produit a donné un anilide en aiguilles jaunes, fusibles à 38° (*Berichte*, t. XIX, p. 2897; 1886).

M. C. Schmidt a préparé une éthylphénylcétone monobromée en traitant par le brome la cétone dissoute dans l'acide acétique (*Berichte*, t. XXII, p. 3253; 1889).

La position de l'atome de brome dans la molécule des composés précédents n'est pas connue avec certitude; il peut exister en effet deux dérivés bromés dans la chaîne grasse :



Afin d'établir la formule qu'il convient d'attribuer au produit de la bromuration directe, j'ai préparé quelques anilides à l'aide de cette cétone bromée et je les ai comparés à ceux déjà décrits.

L'éthylphénylcétone nécessaire pour ces expériences a été obtenue en appliquant au chlorure de propionyle les indications données par M. Burcker pour la préparation de la propylphénylcétone [*Ann. Chim. et Phys.*, (5), t. XXVI, p. 468; 1882].

Avec 50^{gr} de chlorure de propionyle, 500^{gr} de benzène, 60^{gr} à 70^{gr} environ de chlorure d'aluminium, on a obtenu de 35^{gr} à 40^{gr} d'éthylphénylcétone passant entre 214°-216°.

On introduit par petites portions 24^{gr} de brome dilués dans 50^{gr} de chloroforme, dans une dissolution de 20^{gr} de cétone dans 50^{gr} de chloroforme. Le dégagement d'acide bromhydrique commence bientôt. On chasse le chloroforme en distillant au bain-marie dans un courant d'anhydride carbonique. On retire de l'appareil distillatoire une huile foncée provoquant le larmolement; rectifiée avec précaution sous pression réduite, elle passe en grande partie vers 150°-154° sous 35^{mm}.

Le dosage du brome dans ce produit a donné les résultats suivants :

	I.	II.
Matière.....	0,303	0,316
Bromure d'argent ..	0,269	0,2795

d'où l'on déduit :

	Trouvé		Calculé pour $\text{C}^2\text{H}^3\text{Br.CO.C}^6\text{H}^5.$
	I.	II.	
Br pour 100	37,73	37,59	37,55

On ajoute 20^{gr} de cétone bromée à 17^{gr},5 d'aniline dilués dans 25^{cc} environ d'alcool. La masse cristalline qui se sépare possède, après avoir été purifiée, la composition d'un éthylphénylcétone-anilide, ainsi que le montre le dosage de l'azote :

Matière.....	0,324
Volume gazeux.....	18 ^{cc} ,5
Hauteur barométrique.....	742 ^{mm}
Température.....	21°

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100	6,33	6,22

Cet anilide est en aiguilles jaunes, fusibles à 98° (et non à 38°, comme l'ont indiqué MM. Pampel et Schmidt). Il est identique à l'anilide dérivé de l'éthylphénylcétone monobromée obtenue à l'aide du chlorure d' α -bromopropionyle; il en est de même des acétylanilides, des ortho et des paratoluides ainsi que des β -naphthalides.

On peut rapprocher des observations précédentes les remarques de M. C. Schmidt : le dérivé bromé préparé par la bromuration directe de la cétone en solution acétique donne un dérivé phtalimidé unique; traité par l'ammoniaque alcoolique, il fournit aussi la diméthyldiphénylparadiazine (*Berichte*, t. XXII, p. 3253; 1889).

L'ensemble des faits précédents permet de conclure que, par la bromuration directe de l'éthylphénylcétone, l'atome de brome se fixe dans la chaîne grasse, en position α par rapport au groupement fonctionnel (CO). De plus, le produit paraît homogène, sans mélange d'isomère.

Toluène.

On ajoute, par petites portions, 70^{gr} environ de chlorure d'aluminium anhydre à un mélange de 50^{gr} de

chlorure d' α -bromopropionyle et de 200^{gr} de toluène. La réaction se déclare à la température ordinaire. Lorsque le dégagement d'hydracide a cessé, même à la température du bain-marie, on décompose le produit de la réaction par l'eau, on décante le toluène qui surnage, on le sèche sur CaCl_2 , puis on le distille à feu nu. L'excès d'hydrocarbure passe en premier lieu ; on achève alors l'opération sous pression réduite. On recueille entre 160°-162° sous 20^{mm} une huile faiblement colorée qui se solidifie entièrement. La masse cristalline est redissoute dans l'alcool. Par le refroidissement il se dépose des cristaux incolores. Le rendement est de 45^{gr} environ.

Le dosage du brome montre que ce produit est une éthyltolylcétone monobromée.



Poids de matière.....	0,401
Bromure d'argent.....	0,335

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé.
Br pour 100	35,50	35,24

La position du groupe bromopropionyle (CH^3CHBrCO) a été déterminée en soumettant le produit à l'oxydation à l'aide du permanganate de potasse en solution alcaline. Après la décoloration de la liqueur, l'addition d'acide chlorhydrique à la solution alcaline concentrée, détermine la précipitation d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau, sublimable sans fondre au delà de 300° ; ce sont les caractères de l'acide téréphtalique. L'analyse du sel d'argent a donné les résultats suivants :

Poids de matière.....	0,540
Ag.....	0,305

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4(CO^2Ag)^2$.
Ag pour 100.....	56,48	56,84

La formation d'acide téréphtalique montre que le groupe bromopropionyle s'est fixé en position para.

L' α -brométhylparatolylcétone est en petites lamelles très brillantes, fusibles à 76° - 77° , solubles dans l'alcool, le benzène, le toluène, insolubles dans l'eau.

Une dissolution alcoolique de 20^{gr} de cétone bromée, additionnée de 16^{gr}, 5 d'aniline puis abandonnée à la température du laboratoire, laisse déposer, au bout d'une journée, une masse cristalline jaune brunâtre. On lave cette dernière avec de l'eau acidulée par HCl, puis on fait recristalliser deux fois dans l'alcool chaud les cristaux colorés.

Le dosage de l'azote dans le produit obtenu montre que c'est bien un éthyl-*p*-tolylcétone-anilide.



Poids de matière.....	0,513
Volume gazeux.....	26 ^{cc}
Hauteur barométrique.....	753 ^{mm}
Température.....	14 [°]

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	5,90	5,85

L' α -éthyl-*p*-tolylcétone-anilide est en aiguilles jaune brunâtre, fusibles à 104° - 105° , insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

L'action du chlorure d' α -bromopropionyle sur le toluène bouillant, en présence d' Al^2Cl^6 , donne lieu à une élimination d'HCl et d'HBr; il semble donc que l'atome de

brome du chaînon (CH^3CHBrCO) soit entré en réaction. Cependant je n'ai réussi à retirer des produits de la décomposition par l'eau que des huiles incristallisables et fortement colorées. Le chauffage de l'éthyl-*p*-tolylcétone bromée avec du toluène et Al^2Cl^6 n'a pas donné de meilleurs résultats.

Para-xylène.

On fait arriver, par portions, à l'aide d'un tube à brome, un mélange de 25^{er} de *p*-xylène et de 40^{er} de chlorure d' α -bromopropionyle sur 25^{er} de chlorure d'aluminium placés dans un ballon bien sec et recouverts de sulfure de carbone. La réaction s'établit dès la température ordinaire; l'acide chlorhydrique se dégage très régulièrement. Après la décomposition par l'eau et l'élimination du sulfure de carbone au bain-marie, on rectifie le résidu sous pression réduite; on recueille vers 166°-168° sous 40^{mm}-45^{mm} un liquide jaunâtre qui possède la composition d'une α -brométhyl-*p*-xylylcétone



Dosage du brome.

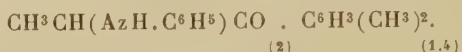
Poids de matière.....	0,474
Bromure d'argent.....	0,370

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé.
Br pour 100.....	33,17	33,19

L'action de l'aniline (10^{gr}) sur une solution alcoolique de cétone bromée (8^{gr}), à la température ordinaire, fournit l'éthyl-*p*-xylylcétone-anilide, en petites lamelles jaunes, brillantes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles vers 110°-111°.

Le dosage de l'azote confirme la formule



Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0,441
Volume gazeux.....	21 ^{cc} ,6
Hauteur barométrique.....	744 ^{mm}
Température.....	18°

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100	5,53	5,53

Le *m*-xylène a donné, dans les mêmes conditions, une huile jaunâtre, distillant vers 160°-165° sous 20^{mm} et possédant la composition d'une éthyl-*m*-xylylcétone bromée.

Biphényle.

On ajoute, par portions, 9^{gr} de chlorure d' α -bromopropionyle à 10^{gr} de biphényle dissous dans un excès de sulfure de carbone tenant en suspension 10^{gr} de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé. La réaction est immédiate; on achève l'opération à la manière ordinaire. Le sulfure de carbone, chassé par l'ébullition, abandonne une poudre blanche cristalline fusible vers 80°, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble à chaud, très soluble dans l'acétone. L'analyse lui assigne la composition d'une éthylobiphénylcétone bromée.



Dosage du brome.

Matière	0,338
Ag Br	0,221

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Br	27,78	27,68

La position du groupe bromopropionyle dans la molécule a été déterminée en oxydant le produit par la quantité calculée de permanganate de potasse en solution alcaline. L'acide obtenu se présente, après sublimation, en longues aiguilles brillantes, incolores, fusibles à 218° et possédant les autres caractères de l'acide *p*-biphénylcarbonique



La brométhylbiphénylcétone appartient donc à la série para.

III.

CHLORURE D' α -BROMOBUTYRYLE.

Le chlorure d' α -bromobutyryle a été obtenu en faisant réagir au bain-marie 55^{gr} de trichlorure de phosphore (2 mol.) et 100^{gr} d'acide butyrique α -bromé (3 mol.). Il se dégage de l'acide chlorhydrique et le mélange se partage en deux couches, l'une fluide, l'autre visqueuse ou même pâteuse et adhérent aux parois du ballon. On décante la couche supérieure et on la soumet à la distillation fractionnée. Après une nouvelle rectification, on recueille 55^{gr} environ de chlorure d' α -bromobutyryle passant à 150°-152°. C'est un liquide incolore, lentement décomposé par l'eau; sa densité est 1,57 à 11°.

Le dosage du chlore et du brome dans ce produit a donné les résultats suivants :

Poids de matière.....	0,2185
Poids de AgCl et de AgBr	0,3875
Perte par calcination dans un courant de Cl...	0,052

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CHBrCOCl}$.
Cl pour 100.....	19,0	19,1
Br pour 100.....	42,8	43,1

Je me suis borné à étudier l'action de ce chlorure d'acide sur le benzène et sur le toluène.

Un mélange de 50^{gr} de chlorure d' α -bromobutyryle et de 200^{gr} de benzène bien sec est additionné peu à peu de chlorure d'aluminium pulvérisé. La réaction se produit à froid; on l'achève en chauffant doucement au bain-marie. Elle exige l'emploi de 70^{gr}-75^{gr} environ de chlorure d'aluminium; il se dégage 10^{gr} environ d'hydracide (la théorie indique 9^{gr},8). Le produit brun est versé avec précaution dans un excès d'eau froide acidulée par l'acide chlorhydrique. On décante la couche de benzène, on la lave à l'eau pure, puis on la sèche sur le chlorure de calcium fondu et enfin on la distille au bain-marie. Le résidu est rectifié dans le vide. On recueille à part la portion passant entre 150°-160°; après une ou deux rectifications, on obtient de 40^{gr} à 45^{gr} d'une huile jaunâtre, distillant à 154°-158° sous 20^{mm}.

Ce produit possède la composition d'une bromopropyl-phénylcétone.

Dosage du brome.

Poids de matière.....	0,367
AgBr.....	0,304

d'où l'on déduit :

	Trouvé.	Calculé.
Br pour 100.....	35,20	35,24

La distillation de cette cétone bromée demande les mêmes précautions que celle de la brométhylphénylcétone; elle s'altère plus aisément encore que cette dernière,

en perdant de l'acide bromhydrique. Le dosage du brome donne alors des nombres trop faibles.

Ses réactions et son mode de formation permettent de lui assigner la formule d'une 2-bromobutanone-1-phène, ou α -bromopropylphénylcétone



L'action du chlorure de butyryle sur le benzène, en présence d' Al^2Cl^6 a été variée de diverses manières, sans qu'il ait été possible d'isoler de produit dans lequel l'halogène fut remplacé par le groupe phényle.

α -Bromopropylphénylcétone.

La propylphénylcétone monobromée est un liquide huileux, à peine jaunâtre; sa vapeur exerce une action irritante très vive sur les yeux. Sa densité est 1,35 à 18°. Elle passe à la distillation vers 154°-158° sous 20^{mm}; sous la pression ordinaire, elle distille vers 240°, en se décomposant; il se produit en effet un abondant dégagement de gaz bromhydrique pendant toute la durée de l'opération et le liquide distillé est noir, goudronneux. La cétone bromée est facilement entraînable par la vapeur d'eau.

Le permanganate de potasse en solution alcaline l'oxyde en donnant de l'acide benzoïque, caractérisé par son point de fusion, 121°, et par l'analyse du sel d'argent :

Poids de matière.....	0,197
Ag.....	0,093

d'où l'on déduit

	Trouvé,	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{Ag}$.
Ag pour 100.....	47,20	47,16

Chauffée avec du benzène et du chlorure d'aluminium,
C. 5

au bain-marie ou au bain d'huile, sous une pression de quelques centimètres de mercure, elle donne lieu à un dégagement d'hydracide à peine appréciable. Après la décomposition par l'eau et l'élimination de l'excès de benzène, on retrouve inaltérée la plus grande partie de la cétone bromée.

L'étude de la bromopropylphénylcétone a été faite parallèlement à celle de son homologue inférieure, l'éthylphénylcétone monobromée.

ACTION DE L'AMMONIAQUE ALCOOLIQUE.

La propylphénylcétone bromée, mélangée à un grand excès d'ammoniaque alcoolique et abandonnée à la température du laboratoire, donne une liqueur jaune dont la teinte se fonce peu à peu. Il se dépose bientôt des cristaux blanc jaunâtre dont la quantité augmente pendant deux jours environ. On recueille ces cristaux sur un filtre, on les lave à l'eau qui enlève le bromure d'ammonium et on les fait recristalliser dans l'acide acétique ou dans l'alcool bouillants. Le produit obtenu possède la composition d'une diéthylidiphénylparadiazine :



Combustion.

Poids de matière.....	0,337
Acide carbonique.....	1,028
Eau.....	0,212

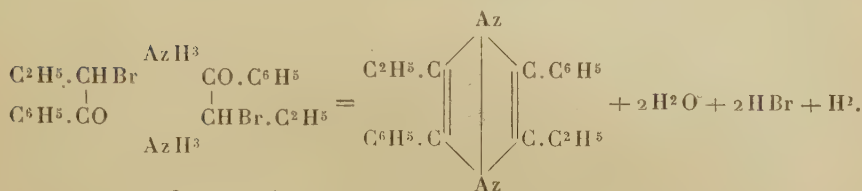
Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0,301
Volume gazeux.....	27 ^{cc.}
Hauteur barométrique.....	740 ^{mm}
Température.....	21°

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	83,19	83,33
H.....	6,98	6,94
Az.....	9,84	9,72

Sa formation peut se représenter par le schéma :



La diéthylidiphénylparadiazine est en petits cristaux incolores, très brillants, fusibles vers 140°, solubles dans l'alcool et dans l'acide acétique bouillants, peu solubles dans l'alcool à la température ordinaire, insolubles dans l'eau.

Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique, au bain-marie; cette dissolution, additionnée de chlorure de platine, laisse déposer un chloroplatinate sous la forme d'une poudre jaune insoluble,



Le dosage du platine a donné les résultats suivants :

Poids de matière.....	0,208
Pt	0,040

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Pt pour 100.....	19,23	19,72

ACTION DE L'HYDROXYLAMINE SUR L' α -BROMOPROPYLPHÉNYLCÉTONE.

On chauffe au réfrigérant ascendant

Propylphénylcétone monobromée....	10 ⁸ ^r
Chlorhydrate d'hydroxylamine.....	9 ⁸ ^r , 2
Carbonate de sodium sec.....	7 ⁸ ^r
Alcool à 93° environ.....	100 ^{cc}

Le chlorhydrate d'hydroxylamine est tout d'abord neutralisé par le carbonate alcalin dissous dans une très petite quantité d'eau froide. On ajoute ensuite la cétone bromée, puis une quantité suffisante d'alcool pour obtenir une liqueur claire. On chauffe une dizaine d'heures au bain-marie et, renversant ensuite le réfrigérant, on distille une grande partie de l'alcool. Le résidu versé dans l'eau froide donne un dépôt d'une matière blanche de consistance butyreuse; on la purifie par deux cristallisations successives dans l'alcool à 80° bouillant. On obtient finalement des lamelles nacrées ou des petits cristaux incolores fusibles vers 204°-206°, solubles dans l'alcool et dans l'éther, moins solubles dans le chloroforme, insolubles dans l'eau, possédant les propriétés d'une oxime. Traités par l'acide chlorhydrique étendu, à la température du bain-marie, ils donnent une liqueur réduisant le réactif cupropotassique à l'ébullition.

Le dosage de l'azote montre que cette substance n'est autre que l'éthylphénylglyoxime



Dosage de l'azote.

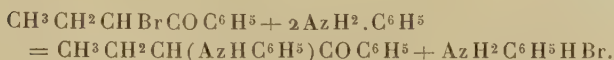
Poids de matière.....	0,328
Volume gazeux.....	42 ^{cc}
Hauteur barométrique.....	746 ^{mm}
Température.....	19°

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	14,44	14,58

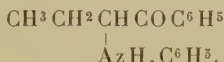
ACTION DE L' α -BROMOPROPYLPHÉNYLCÉTONE SUR LES AMINES
AROMATIQUES.

Si l'on fait réagir à la température ordinaire ou au bain-marie la propylphénylcétone monobromée sur les amines aromatiques primaires ou secondaires, on obtient un anilide :



J'ai préparé l'anilide, l'orthotoluide, le paratoluide, le métaxylyde, l' α et le β -naphtalide.

α -Propylphénylcétone-anilide.



Préparation. — On prend

α -bromopropylphénylcétone (1 molécule)....	20 ^{gr}
Aniline pure (2 molécules).....	16
Alcool à 93°, environ.....	15

On agite vivement ce mélange pour le rendre homogène puis on l'abandonne à la température du laboratoire. Après un repos de douze heures, il s'est séparé une masse cristalline jaunâtre imprégnée d'une huile brune. On essore les cristaux entre des doubles de papier filtre; on achève leur purification par des lavages à l'eau suivis de deux ou trois cristallisations dans l'alcool à 93° bouillant.

L'analyse du produit obtenu montre que c'est bien la propylphénylcétone-anilide.

Combustion.

Poids de matière.....	0,319
Acide carbonique.....	0,939
Eau.....	0,210

Dosage de l'azote.

	I.	II.
Poids de matière.....	0,429	0,594
Volume gazeux.....	22 ^{cc} , 5	30 ^{cc} , 4
Hauteur barométrique...	741 ^{mm}	750 ^{mm}
Température.....	20°	17°

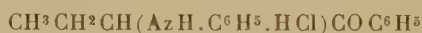
soit, en centièmes :

	Trouvé		
	I.	II.	Calculé.
Carbone.....	80,27	»	80,33
Hydrogène.....	7,31	»	7,11
Azote.....	5,84	5,86	5,85

Propriétés. — L' α -propylphénylcétone-anilide est en lamelles blanches, fusibles à 85°-86°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Il forme avec les hydracides des combinaisons définies, décomposables par l'eau chaude.

Le chlorhydrate



s'obtient en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une dissolution d'anilide dans l'éther. Les flocons blancs qui se séparent sont reçus sur un filtre, lavés à l'éther et séchés par une exposition de plusieurs jours sous une cloche en présence de l'acide sulfurique et de la chaux vive.

Le dosage du chlore a donné les résultats suivants :

Poids de matière.....	0,503
Chlorure d'argent.....	0,257

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100.....	12,62	12,88

Si l'on dirige un courant de gaz bromhydrique dans une dissolution étherée d'anilide, on obtient de la même façon un bromhydrate,



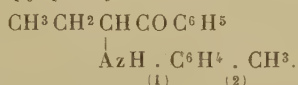
qui, après dessiccation, se présente sous la forme d'une poudre blanc-jaunâtre, insoluble dans l'eau, décomposable en ses constituants par l'eau chaude. Le dosage du brome dans ce produit concorde avec la formule précédente :

Poids de matière.....	0,358
Bromure d'argent.....	0,211

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Br pour 100.....	25,04	25,00

α-Propylphénylcétone-orthotoluide.



On ajoute 9^{gr}, 5 d'*o*-toluidine à une dissolution de 10^{gr} de cétone bromée dans 30^{cc} d'alcool. On agite vivement, puis on abandonne le mélange à lui-même. Il se sépare bientôt des lamelles jaunâtres, possédant un éclat nacré, fusibles à 91°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

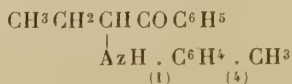
Le dosage de l'azote conduit aux résultats suivants :

Poids de matière.....	0,313
Volume gazeux.....	15 ^{cc} ,4
Hauteur barométrique.....	747 ^{mm}
Température.....	21°

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	5,50	5,53

α-Propylphénylcétone-paratoluide



Le paratoluide s'obtient de la même manière que son isomère, en laissant réagir à la température du laboratoire un mélange renfermant 15^{gr} de cétone bromée et 14^{gr}, 2 de *p*-toluidine dissoute dans 50^{cc} environ d'alcool. Il se dépose peu à peu des petits cristaux incolores, très brillants, fusibles à 96°, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

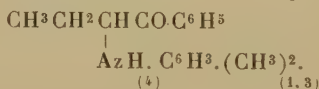
Le dosage de l'azote montre que ce produit est bien le propylphénylcétone-*p*-toluide.

Poids de matière.....	0,448
Volume gazeux.....	22 ^{cc} , 5
Hauteur barométrique.....	743 ^{mm}
Température.....	21°

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	5,58	5,53

α-Propylphénylcétone-métaxylide



On prend

Propylphénylcétone monobromée.....	15 ^{gr}
Métaxylidine.....	16
Alcool à 93°, environ.....	20

Ce mélange est chauffé pendant une demi-heure au

bain-marie, puis on l'abandonne à la température ordinaire. Il se dépose, par le refroidissement, des cristaux fortement colorés en brun. On les essore entre des doubles de papier filtre. Une nouvelle cristallisation dans l'alcool donne un produit incolore.

Dosage de l'azote.

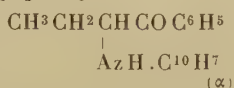
Poids de matière.....	0,565
Volume gazeux.....	26 ^{cc} ,6
Hauteur barométrique.....	744 ^{mm}
Température.....	18°

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100	5,32	5,24

Le propylphénylcétone-*m*-xylide est en cristaux incolores, fusibles à 106°-107°, peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles à chaud, insolubles dans l'eau.

α-Propylphénylcétone-α-naphtalide



On expose, à la température du laboratoire, un mélange de 5^{gr} de cétone bromée avec une dissolution de 6^{gr},3 d'*α*-naphtylamine dans 15^{gr} d'alcool.

L'*α*-naphtalide est une poudre jaune, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, même à l'ébullition, fusible vers 137°-138°.

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0,445
Volume gazeux.....	19 ^{cc} ,7
Hauteur barométrique.....	744 ^{mm}
Température.....	19°

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	4,97	4,84

α -Propylphénylcétone- β -naphthalide



Le β -naphthalide s'obtient, comme son isomère, en ajoutant 5^{gr} de cétone bromée à 6^{gr},3 de β -naphtylamine en suspension dans 20^{cc} d'alcool. On agite fréquemment. La β -naphtylamine se dissout peu à peu, et bientôt une poudre cristalline jaunâtre commence à se déposer. Le produit, recristallisé dans l'alcool, est en fines aiguilles incolores, très brillantes, très légères, fusibles à 151°-152°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0,297
Volume gazeux.....	13 ^{cc} ,2
Hauteur barométrique.....	742 ^{mm}
Température.....	23°

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	4,88	4,84

La propylphénylcétone monobromée, chauffée avec les phénols en solution alcaline, perd tout son brome à l'état de bromure de potassium et donne des dérivés phénoliques analogues à ceux déjà obtenus avec la brométhylphénylcétone.

Le phénol a donné une phénoxypropylphénylcétone $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}(\text{OC}^6\text{H}^5)\text{COC}^6\text{H}^5$, en fines aiguilles incolores, très légères, fusibles vers 70°.

Combustion.

Poids de matière.....	0,308
Acide carbonique.....	0,902
Eau.....	0,190

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	79,87	80,00
Hydrogène.....	6,85	6,66

Les naphthols α et β ont permis de préparer de la même façon deux dérivés isomériques. L' α -naphtoxypropylphénylcétone $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}(\text{OC}^{10}\text{H}^7)\text{COC}^6\text{H}^5$ est en cristaux blanc grisâtre, fusibles vers 82° - 83° .

Combustion.

Poids de matière.....	0,315
Acide carbonique.....	0,955
Eau.....	0,180

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	82,68	82,75
Hydrogène.....	6,34	6,21

La β -naphtoxypropylphénylcétone se présente en longues aiguilles minces, d'aspect soyeux, fusibles à 78° - 79° .

Combustion.

Matière.....	0,360
Acide carbonique.....	1,090
Eau.....	0,205

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	82,58	82,75
Hydrogène.....	6,32	6,21

L'acétate de potassium en solution alcoolique peut

éliminer complètement le brome de la propylphénylcétone monobromée. Il suffit pour cela de chauffer le mélange, au réfrigérant ascendant, pendant deux ou trois heures à la température du bain-marie. On sépare alors par filtration la solution alcoolique du bromure de potassium qui s'est déposé. La liqueur filtrée est distillée au bain-marie, afin de retirer la plus grande partie de l'alcool, puis le résidu est versé dans l'eau. On recueille, à l'aide d'un entonnoir à robinet, la couche huileuse qui surnage la solution aqueuse.

Le produit obtenu est un liquide huileux, jaunâtre, possédant une agréable odeur aromatique, distillant vers 164° - 170° sous 25^{mm} à 30^{mm} . Il est insoluble dans l'eau et miscible avec l'alcool et l'éther. L'analyse lui assigne la composition d'un éther acétique de l'éthylbenzoylcarbinol $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}(\text{CO}^2\text{CH}^3)\text{COC}^6\text{H}^5$.

Combustion.

Poids de matière.....	0,380
Acide carbonique.....	0,974
Eau.....	0,240

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	69,90	69,90
Hydrogène.....	7,01	6,79

Saponifié par la soude, il donne une huile jaunâtre possédant les propriétés réductrices des acétols.

Bromuration de la propylphénylcétone.

MM. Schmidt et Fieberg ont obtenu, par l'action directe du brome sur la propylphénylcétone, une huile jaune provoquant le larmolement (*Berichte*, t. VI, p. 498).

La théorie permet de prévoir l'existence de trois dé-

rivés monobromés isomériques renfermant l'atome de brome dans la chaîne grasse :



J'ai bromuré la propylphénylcétone, soit en solution chloroformique, soit en solution acétique. La cétone employée dans ces expériences a été préparée suivant les indications de M. Burcker (*Ann. de Chim. et Phys.*, 5^e série, t. XXVI, p. 468; 1882).

On ajoute peu à peu une dissolution de 16^{gr} de brome dans 50^{gr} de chloroforme à 15^{gr} de cétone dissoute dans 50^{gr} de chloroforme. La réaction est immédiate, chaque goutte de brome se décolore en tombant dans la cétone, et il se dégage de l'acide bromhydrique. On chasse le dissolvant en distillant au bain-marie dans un courant d'acide carbonique. Le résidu est une huile brune possédant une odeur et une saveur brûlantes, irritant fortement les yeux.

J'ai opéré aussi la bromuration en solution acétique. On ajoute alors 42^{gr}, 2 de brome (1^{mol}) à 40^{gr} de propylphénylcétone (1^{mol}) en dissolution dans 200^{gr} d'acide acétique cristallisable. On laisse la réaction s'effectuer d'elle-même à la température ordinaire. La teinte rouge du brome va en s'atténuant. Au bout de deux ou trois heures on chauffe le mélange au bain-marie et, dès que la décoloration est complète, on le verse dans l'eau froide en grand excès. Il se sépare une huile presque incolore; on la recueille par décantation, puis, après l'avoir séchée, on la rectifie avec précaution dans le vide.

L'action de l'aniline sur ce dérivé bromé en solution alcoolique, a donné une masse cristalline qui, après purification, est formée de fines aiguilles blanches fusibles à 101°-102°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Le dosage de l'azote dans ce produit montre que c'est un propylphénylcétone-anilide.

Poids de matière.....	0,527
Volume gazeux	28 ^{cc}
Hauteur barométrique.....	745 ^{mm}
Température.....	18°

d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100	6,01	5,85

Ce composé ne peut être identifié avec l' α -propylphénylcétone-anilide $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CH}(\text{AzHC}^6\text{H}^5)\text{COC}^6\text{H}^5$ décrit précédemment et préparé à l'aide de la cétone bromée dérivée du chlorure d' α -bromobutyryle. La comparaison de ces anilides ne permet donc pas de déterminer la position qu'occupe l'atome de brome qui se fixe dans la chaîne grasse par la bromuration directe de la propylphénylcétone.

ACTION DU CHLORURE D' α -BROMOBUTYRYLE SUR LE TOLUÈNE.

Le chlorure de butyryle α -bromé réagit sur le toluène à la température ordinaire. Avec 50^{gr} de chlorure d'acide, 200^{gr} d'hydrocarbure et 65^{gr} à 70^{gr} de chlorure d'aluminium, on obtient 50^{gr} à 55^{gr} de cétone bromée, distillant entre 169°-173° sous 20^{mm}-25^{mm}.

La propyl-*p*-tolylcétone bromée est une huile jaunâtre, d'odeur désagréable, soluble dans l'alcool et le toluène. Sous la pression atmosphérique, elle se décompose dès 170° avec un vif dégagement d'acide bromhydrique; on ne recueille plus alors qu'un liquide visqueux, fortement coloré. Cette perte d'hydracide se produit même par la distillation dans le vide. Le dosage du brome dans le liquide rectifié a toujours donné des résultats trop faibles; on a trouvé Br, 31 pour 100.

La formule $\text{CH}^3\text{CH}^2\text{CHBrCO}\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3$ exige Br, 33,19 pour 100.

Le permanganate de potasse en solution alcaline l'oxyde, en donnant de l'acide téréphthalique. Cette cétone bromée appartient donc à la série para.

IV.

CHLORURE D' α -BROMISOBUTYRYLE.

Le chlorure d' α -bromisobutyryle $(\text{CH}^3)^2\text{CBrCOCl}$ a été préparé par la même méthode que les deux chlorures d'acides halogénés précédents; on fait réagir, à la température du bain-marie, le trichlorure de phosphore (2 molécules) sur l'acide isobutyrique α -bromé (2 molécules). C'est un liquide incolore, bouillant à 140° - 142° ; sa densité est 1,531 à 19° . L'eau le décompose lentement à la température ordinaire.

J'ai étudié l'action de ce chlorure d'acide sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium.

On mélange 50^{gr} de chlorure d' α -bromisobutyryle avec 200^{gr} de benzène séché sur le sodium, puis on ajoute, par portions, 65^{gr} à 70^{gr} environ de chlorure d'aluminium pulvérisé. Le dégagement d'hydracide se produit à la température ordinaire. Le liquide brun est décomposé avec précaution par un excès d'eau froide acidulée par l'acide chlorhydrique. On décante la couche de benzène qui surnage, on la sèche, puis on la distille au bain-marie. Le résidu, rectifié sous pression réduite, passe entre 135-145 sous 20^{mm}-25^{mm}; on recueille un liquide jaunâtre, d'odeur désagréable. Le dosage du brome dans ce produit a toujours donné des résultats trop faibles; on a trouvé Br pour 100, 29,75. La théorie exige 35,24. Le dérivé monobromé obtenu par la réaction précédente a donc éprouvé une altération partielle; jamais, dans

cette réaction, je n'ai observé la formation de produit résultant du remplacement de l'atome de brome par le groupe phényle.

Le composé bromé précédent a été traité par l'aniline, afin d'obtenir l'anilide correspondant. Le mélange, abandonné à la température ordinaire, brunit et s'épaissit de plus en plus; il acquiert à la fin la consistance d'un goudron épais et refuse de déposer des cristaux; les huiles qui accompagnent le dérivé bromé s'opposent à la cristallisation de l'anilide.

En présence de ces insuccès, j'ai cherché à bromurer directement l'isopropylphénylcétone. La cétone nécessaire pour cette étude a été obtenue par la réaction du chlorure d'isobutyryle sur le benzène, en présence d' Al^2Cl^6 , à la température ordinaire. 50^{gr} de chlorure d'acide, 500^{gr} de benzène, 70-75^{gr} de chlorure d'aluminium ont donné 45^{gr} environ de cétone passant à la distillation vers 217°.

La bromuration de l'isopropylphénylcétone s'opère facilement en solution chloroformique. On fait arriver goutte à goutte 22^{gr} de brome, dilués dans 50^{gr} de chloroforme, dans une dissolution de 20^{gr} de cétone dans 50^{gr} du même dissolvant. La réaction se produit presque immédiatement; elle est indiquée par la décoloration de la liqueur et par le dégagement d'acide bromhydrique. On chasse ensuite le chloroforme par distillation au bain-marie. Le résidu est alors rectifié dans le vide; il passe en grande partie à 146°-148°, sous 38^{mm}.

Le dosage du brome dans ce produit montre que c'est bien une isopropylphénylcétone monobromée.

Poids de matière.....	0,431
Bromure d'argent.....	0,357

d'où l'on déduit

		Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^6\text{Br CO C}^6\text{H}^5$.
Trouvé.		
Br pour 100.....	35,12	35,24

La bromisopropylphénylcétone est un liquide huileux, légèrement jaunâtre; sa densité à 0° est 1,379. Oxydé par le permanganate de potasse en solution alcaline, il donne un acide en lamelles nacrées, fusibles à 121°, présentant les caractères de l'acide benzoïque. L'analyse du sel d'argent a donné les résultats suivants :

Poids de matière.....	0,220
Ag.....	0,104

d'où l'on déduit

	Trouvé. ✓	Calculé pour C ⁶ H ⁵ CO ² Ag.
Ag pour 100.....	47,27	47,16

La formation de l'acide benzoïque montre que le brome s'est substitué dans la chaîne grasse CH(CH³)², mais on peut hésiter entre les deux formules



la dernière est la plus probable.

Isopropylphénylcétone-anilide



On ajoute 16^{gr} d'aniline pure à 20^{gr} de cétone bromée dissoute dans 30^{cc} d'alcool. Le mélange se colore bientôt en jaune rougeâtre et laisse déposer une masse cristalline fortement colorée. On la purifie par des lavages à l'eau, suivis de deux cristallisations dans l'alcool bouillant.

L'analyse établit que ce produit possède la composition d'un isopropylphénylcétone-anilide.

Combustion.

Poids de matière.....	0,383
Acide carbonique.....	1,126
Eau.....	0,262

C.

6

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0,505
Volume gazeux.....	27 ^{ce}
Hauteur barométrique.....	743 ^{mm}
Température.....	20"

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	80,18	80,33
Hydrogène.....	7,60	7,11
Azote.....	5,97	5,85

L'isopropylphénylcétone-anilide est en aiguilles jaunes insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, surtout à chaud, solubles dans l'éther, fusibles à 136°-137°.

Un courant de gaz chlorhydrique sec, passant dans une dissolution d'anilide dans l'éther, détermine la formation d'un précipité blanc, pulvérulent. On le reçoit sur un filtre et on le lave à l'éther. La matière a été soumise à l'analyse, après une exposition prolongée sous une cloche, en présence de la chaux vive et de l'acide sulfurique. Le dosage du chlore montre que c'est bien un chlorhydrate d'anilide



Poids de matière.....	0,507
Chlorure d'argent.....	0,264

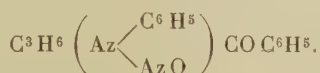
d'où l'on déduit

	Trouvé.	Calculé.
Cl pour 100.....	12,86	12,88

J'ai obtenu un nitroso-isopropylphénylcétone-anilide en dirigeant sur l'anilide, mis en suspension dans l'alcool, des vapeurs nitreuses provenant de l'attaque de l'anhydride arsénieux par l'acide azotique de densité 1,3. L'anilide se dissout peu à peu; on verse ensuite le tout dans un excès d'eau froide. Il se sépare une huile colorée

qui ne tarde pas à se solidifier. On fait recristalliser plusieurs fois le produit dans l'alcool.

Le dosage de l'azote montre que c'est bien le dérivé nitrosé de l'isopropylphénylcétone-anilide



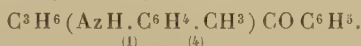
Poids de matière.....	0,560
Volume gazeux.....	50 ^{cc}
Hauteur barométrique.....	749 ^{mm}
Température.....	10°

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100,	10,53	10,45

Le nitrosoisopropylphénylcétone-anilide est en aiguilles jaune brunâtre, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles à 89°-90°; traitées par l'acide sulfurique et le phénol, elles donnent une coloration brune, puis verdâtre et enfin bleue (réaction de Liebermann).

Isopropylphénylcétone-paratoluide



Une dissolution de 9^{gr},5 de *p*-toluidine dans 30^{gr} d'alcool est additionnée de 10^{gr} de cétone bromée; on agite vivement, puis on abandonne le mélange au repos à la température du laboratoire. Au bout de quarante-huit heures, il se sépare des aiguilles jaune brunâtre, qu'on redissout dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, le produit se dépose à l'état de pureté.

Dosage de l'azote.

Poids de matière.....	0,492
Volume gazeux.....	23 ^{cc}
Hauteur barométrique.....	754 ^{mm} ,5
Température.....	8°

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	5,60	5,53

L'isopropylphénylcétone-*p*-toluide est en aiguilles jaunes, fusibles à 129°-130°, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

Si l'on chauffe à reflux, au bain-marie, pendant plusieurs heures, l'isopropylphénylcétone monobromée avec une dissolution alcoolique d'acétate de potassium, tout le brome est éliminé à l'état de bromure alcalin qui se dépose. La liqueur alcoolique est filtrée, puis distillée au bain-marie, afin de séparer la plus grande partie de l'alcool. Le résidu est versé dans l'eau. On épuise à l'éther, on décante ce dernier, on le sèche, puis on le distille. Il abandonne un liquide jaunâtre, d'odeur agréable, plus dense que l'eau, passant à la distillation vers 135°-140°, sous 15^{mm}-20^{mm}, et formé probablement par l'éther acétique du diméthylbenzoyl-carbinol



Ce liquide, que je n'ai pu purifier complètement, ne renferme plus de brome. A l'analyse, il accuse un déficit en carbone sur le chiffre théorique.

Saponifié par la soude, il donne un liquide possédant les propriétés réductrices des acétols.

Le phénate de potassium en solution alcoolique détermine également l'élimination de tout le brome de la cétone bromée. Le produit de la réaction est un dérivé phénolique, $(\text{CH}^3)^2\text{C}(\text{OC}^6\text{H}^5)\text{CO}\text{C}^6\text{H}^5$, en petites lamelles incolores, très brillantes, fusibles vers 183-184°.

Combustion.

Poids de matière.....	0,361
Acide carbonique.....	1,058
Eau.....	0,226

soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	79,93	80,00
Hydrogène.....	6,95	6,66

Tous les chlorures d'acides halogénés étudiés jusqu'ici renferment l'atome d'halogène en position (α) par rapport au groupe carbonyle ; il était intéressant de rechercher si le sens de la réaction serait modifié par l'éloignement de l'atome d'halogène de ce groupement. On pouvait aussi se demander si la présence d'un groupe (C^6H^5) dans la molécule d'un chlorure d'acide halogéné ne favoriserait pas la substitution d'un radical aromatique à l'halogène.

Pour vérifier ces deux faits, je me suis adressé au chlorure de β -chloropropionyle, CH^2ClCH^2COCl , et au chlorure d' α - β dibromophénylpropionyle



L'expérience montre que ces deux chlorures d'acides se comportent comme les précédents. La substitution du phényle à l'halogène fixé dans la chaîne grasse ne semble pas se produire plus aisément que dans les autres cas.

Les cétones halogénées correspondant à ces chlorures d'acides se forment sans difficultés ; mais, si l'on cherche à forcer la réaction, en élevant la température ou en augmentant la proportion d' Al^2Cl^6 , on n'obtient plus que des huiles épaisses, fortement colorées, d'où l'on n'a pu retirer aucun produit défini.

L'acide β -chloropropionique a été préparé par la méthode de M. Moureu (*Bull. de la Soc. chim.*, 3^e série, t. IX, p. 386 ; 1893) ; on l'a transformé en chlorure d'acide par l'action du trichlorure de phosphore à la température du bain-marie. On a fait réagir à chaud ce chlorure d'acide sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. Lorsque le dégagement d'hydracide a cessé,

on décompose par l'eau, on recueille la couche surnageante et, après l'avoir séchée, on chasse l'excès d'hydrocarbure par distillation au bain-marie; le résidu est ensuite distillé dans le vide. On recueille un liquide incolore, chloré. Toutefois, la petite quantité de produit que j'avais à ma disposition ne m'a pas permis de l'obtenir pur pour l'analyse.

La présence de la β -chloréthylphénylcétone dans le produit de la réaction a été caractérisée par la formation d'un anilide. Ce produit est additionné d'aniline pure; le lendemain, le mélange est pris en une masse cristalline rougeâtre. Les cristaux sont essorés puis redissous dans l'alcool bouillant. Il se dépose par le refroidissement des lamelles légèrement jaunâtres, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud, peu solubles à froid, fusibles vers 111° - 112° .

Le dosage de l'azote montre que c'est bien un β -éthylphénylcétone-anilide



Poids de matière.....	0,504
Volume gazeux.....	28 ^{cc}
Hauteur barométrique.....	739 ^{mm}
Température.....	12 ^o

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Az pour 100.....	6,41	6,22

Chlorure de dibromophénylpropionyle



Le chlorure de dibromophénylpropionyle nécessaire pour cette expérience a été obtenu en fixant une molécule de brome sur le chlorure de cinnamyle. Ce dernier, préparé par le procédé de M. Liebermann (*Berichte*,

t. XXI, p. 3372; 1888), est dissous dans un excès de sulfure de carbone, puis on ajoute la quantité théorique de brome. Le mélange s'échauffe légèrement, mais on n'observe aucun dégagement d'acide bromhydrique; au bout de quelque temps, la décoloration est presque complète, et le dissolvant, chassé au bain-marie, abandonne le chlorure de dibromopropionyle en cristaux à peine colorés.

Le chlorure d'acide est dissous dans dix fois son poids de benzène, puis on ajoute par portions du chlorure d'aluminium pulvérisé. Le dégagement d'hydracide s'établit à la température ordinaire. Après le traitement par l'eau du produit de la réaction, la couche d'hydrocarbure, décantée et séchée, laisse, par évaporation, des aiguilles incolores, brillantes, solubles dans l'alcool et le benzène, fusibles vers 88°, possédant la composition d'une diphénylpropanone dibromée



Dosage du brome.

Matière.....	0,402
Ag Br.....	0,405

soit, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Br.....	42,81	43,47

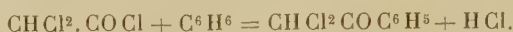
MM. Classen et Claparède (*Berichte*, t. XIV, p. 2463) ont obtenu un produit de même composition, mais en prismes fusibles vers 156°-157°, par l'action du brome sur la diphénylpropénone en solution chloroformique.

V.

CHLORURES D'ACIDES POLYHALOGÉNÉS.

J'ai étudié l'action du chlorure de dichloracétyle, CHCl_2COCl , sur le benzène en présence du chlorure

d'aluminium. M. Gautier avait obtenu, par cette réaction, la méthylphénylcétone dichlorée



Pour réaliser cette expérience, on introduit dans un ballon, relié à un réfrigérant ascendant, 50^{gr} de chlorure de dichloracétyle, 100^{gr} de benzène et 10^{gr} de chlorure d'aluminium. En chauffant légèrement, la réaction s'établit bientôt. On ajoute du chlorure d'aluminium par petites portions et l'on arrête l'opération lorsqu'il s'est dégagé la quantité théorique d'hydracide. Le produit de la réaction est ensuite traité par l'eau, décanté, séché et distillé sous pression réduite. On obtient une vingtaine de grammes de dichlorométhylphénylcétone (H. GAUTIER, *Ann. de Chim. et Phys.*, 6^e série, t. XIV, p. 388; 1888).

En modifiant les conditions précédentes, il est possible d'obtenir la substitution du groupe phényle aux deux atomes de chlore renfermés dans le chaînon (CHCl^2), suivant l'équation



Un mélange de 50^{gr} de chlorure de dichloracétyle et de 500^{gr} de benzène séché sur le sodium est additionné de 100^{gr} environ de chlorure d'aluminium; l'action est presque nulle à froid; on chauffe au bain-marie, à l'ébullition, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, soit pendant deux heures ou deux heures et demie. Le produit de la réaction est versé dans l'eau, la couche de benzène est décantée et séchée sur le chlorure de calcium; l'excès d'hydrocarbure est chassé au bain-marie. Le résidu est ensuite distillé dans le vide; la portion passant entre 200° et 300° se prend en une masse cristalline. Cette dernière est purifiée par une nouvelle distillation sous pression réduite et par quatre ou cinq cristallisations dans l'acide acétique bouillant.

Le produit obtenu est en belles aiguilles blanches, fusibles vers 135° ; l'analyse montre que cette substance est bien la triphényléthanone



Combustion.

	I.	II.
Poids de matière.....	0,410	0,2825
Acide carbonique.....	1,3245	0,915
Eau.....	0,2305	0,1505

soit, en centièmes :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Carbone.....	88,10	88,33	88,23
Hydrogène.....	6,24	5,91	5,88

Le chlorure de trichloracétyle donne lieu à des réactions analogues aux précédentes, comme nous l'avons vu au début de cette étude. Son action sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, fournit, en effet, suivant les conditions, soit la méthylphénylcétone trichlorée (M. Gautier), soit la triphényléthanone (M. Delacre).

Les observations rapportées dans ce travail permettent de conclure que les chlorures d'acides halogénés sont susceptibles de réagir de deux façons différentes sur les hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium.

1° Par une action ménagée, on obtient les cétones halogénées correspondantes. En général, les rendements sont très satisfaisants ; cette réaction fournit un bon procédé de préparation des cétones mixtes chlorées ou bromées dans la chaîne grasse et doit être bien souvent préférée à l'action directe du chlore ou du brome sur les cétones.

2° Dans d'autres conditions expérimentales, on obtient la substitution de radicaux aromatiques à l'halogène fixé dans la chaîne grasse. Cette même substitution peut être obtenue en faisant réagir une cétone halogénée sur un hydrocarbure aromatique en présence du chlorure d'aluminium. Aussi, en effectuant la réaction en deux temps, est-il possible de fixer deux radicaux aromatiques différents sur la molécule d'un chlorure d'acide halogéné.

Ces dernières réactions sont, toutefois, bien moins faciles à réaliser que la première ; elles s'accompagnent souvent de la formation de goudrons très colorés qui rendent très pénible l'isolement des composés qui ont pris naissance.

J'ai cherché, en outre, à généraliser diverses réactions décrites à propos de la méthylphénylcétone chlorée ou bromée, en les appliquant aux diverses cétones halogénées que j'ai obtenues au cours de cette étude.

Vu et approuvé :

Paris, le 11 novembre 1897.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 11 novembre 1897.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Principe de la conservation de l'énergie.

Vu et approuvé :

Paris, le 11 novembre 1897.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 11 novembre 1897.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
25217 Quai des Grands-Augustins, 55.
